



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 07 091 T2 2006.07.20**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 424 348 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 07 091.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP02/08530**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 767 855.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/018647**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.08.2002**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **06.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **20.07.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 10/06 (2006.01)**

**C08F 4/64 (2006.01)**

**C08F 110/06 (2006.01)**

**C08F 210/06 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**2001255197 24.08.2001 JP**

**2001368785 03.12.2001 JP**

(73) Patentinhaber:

**Mitsubishi Chemical Corp., Tokio/Tokyo, JP**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE**

(72) Erfinder:

**SHIMIZU, Fumihiko, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502, JP; SATOU, Naomasa, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502, JP; KUWAHARA, Akira, Yokkaichi-shi, Mie 510-8530, JP; YAMADA, Fumiyoshi, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502, JP; TANNA, Akio, Yokohama-shi, Kanagawa 227-8502, JP**

(54) Bezeichnung: **PROPYLENPOLYMER**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Polymer auf Propylenbasis. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Polymer auf Propylenbasis, das frei von einem Halogenatom wie Chlor ist und mit Bezug auf ein Polymerbasismaterial auf Propylenbasis eine ausgezeichnete Haftung und Lackierbarkeit aufweist.

**[0002]** Propylenpolymere und Propylen-Olefin-Copolymere sind preiswert und besitzen ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit, chemische Beständigkeit und Wasserbeständigkeit und wurden daher in einem großen Bereich von Gebieten verwendet. Beispielsweise wird gelegentlich so verfahren, dass eine Deckschicht auf der Oberfläche eines geformten, aus einem Propylenpolymer hergestellten Produkts ausgebildet wird. Ein Polymer auf Propylenbasis besitzt keine polaren Gruppen in seinem Molekül und ist deshalb mangelhaft, weil es normalerweise eine geringe Polarität aufweist und es nur schwierig aufgebracht oder zum Anhaften gebracht werden kann. Dementsprechend wurden zur Verbesserung dieses Mangels (1) verschiedene Ansätze wie die chemische Behandlung der Oberfläche des geformten Produkts aus Polymer auf Propylenbasis mit einem chemischen Mittel oder dergleichen und die Oxidationsbehandlung der Oberfläche des geformten Produkts mittels Koronaentladungsbehandlung, Plasmabehandlung, Flammenbehandlung oder dergleichen versucht. Diese Ansätze erfordern nicht nur eine spezielle Vorrichtung, sondern lassen auch bei der Verbesserung der Beschichtbarkeit oder Haftung etwas zu wünschen übrig.

**[0003]** Des weiteren war (2) ein Ansatz bekannt, bei dem die Oberfläche des geformten Produkts aus Polymer auf Propylenbasis mit einem chlorierten Polypropylen grundiert wird. Die Bildung dieser chlorierten Polypropylenbeschichtungsschicht ermöglicht es, die anschließende Beschichtbarkeit des geformten Produkts zu verbessern. Mit anderen Worten können, da ein chloriertes Polypropylen normalerweise in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Toluol und Xylol löslich ist, es leicht auf das geformte Produkt aufgetragen werden kann, es eine gute Haftung an einem Polymer auf Propylenbasis aufweist, das ein Basismaterial ist und dessen Molekül mit einer von der Kohlenstoff-Chlor-Bindung abgeleiteten Polarität versehen ist, die Beschichtbarkeit und Haftung eines Polymers auf Propylenbasis verbessert werden. Es ist auch bekannt, dass ein modifiziertes chloriertes Polypropylen, das aus dem chlorierten Polypropylen mittels der Pfropfcopolymerisation von polaren Monomeren erhalten wird, eine bessere Wirkung des Verbesserns der Beschichtbarkeit und Haftung aufweist.

**[0004]** Jedoch ist das chlorierte Polypropylen oder modifizierte, chlorierte Polypropylen, das als Grundiermittel verwendet werden soll, ein Harz, das eine große Menge Chlor enthält und deshalb in ökologischer Hinsicht unerwünscht ist. Und zwar deshalb, weil die Verwendung von Vinylchloridharzen vor kurzem ein gesellschaftliches Problem mit Bezug auf die durch deren Recycling oder deren Verbrennen erzeugten Schadstoffe aufgeworfen hat. Es wurde sehr gewünscht, Ersatzharze, die frei von Halogen wie Chlor sind für chloriertes Polypropylen, wie bei den Vinylchloridharzen, zu entwickeln.

**[0005]** Jedoch wurden bis jetzt keine halogenfreien Polymerharze auf Propylenbasis mit einer guten Löslichkeit in einem organischen Lösungsmittel sowie mit einer guten Haftung gefunden.

**[0006]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines neuen Polymers auf Propylenbasis, das ein Polymer auf Propylenbasis als Basismaterial zur Verfügung stellen kann, das eine gute Haftung und Beschichtbarkeit aufweisen kann, selbst wenn es frei von Halogen wie Chlor ist.

**[0007]** Um ein Harz zu entwickeln, das chloriertes Polypropylen oder pfropfmodifiziertes, chloriertes Polypropylen ersetzen kann, haben die vorliegenden Erfinder ausgedehnte Untersuchungen über den Mechanismus des Aufweisens der Haftung von chloriertem Polypropylen in einem Versuch, die vorstehend angegebenen Probleme zu lösen, durchgeführt.

**[0008]** Es wurde über detaillierte Ergebnisse der Untersuchungen des chlorierten, isotaktischen Polypropylens (nachstehend als "Cl-iPP" bezeichnet), das durch die Chlorierung von isotaktischem Polypropylen (nachstehend als "iPP" bezeichnet) erhalten wird, berichtet [Aoki, "Koubunshi (Polymer)", 16, 687, 1967]. Dieser Bericht offenbart, dass Cl-iPP ein Harz mit einer Kristallinität ist, dass Cl-iPP, das durch das Chlorieren von iPP erhalten wird, eine stärkere Haftung an iPP als chloriertes ataktisches Polypropylen (nachstehend als "Cl-aPP" bezeichnet), das durch das Chlorieren von amorphem, ataktischen Polypropylen (nachstehend als "aPP" bezeichnet) erhalten wird, aufweist, und dass Cl-iPP selbst eine stärkere Haftung an iPP aufweist, wenn es durch das Chlorieren in Suspension erhalten wird als dann, wenn es durch das Chlorieren der vollständigen Lösung von iPP mit einem Lösungsmittel erhalten wird.

**[0009]** Dieser Bericht offenbart auch, dass bei dem Cl-iPP, das durch Chlorieren in Suspension erhalten wird, Chloratome in dem iPP-Molekül in Blockform inkorporiert sind. Dementsprechend kann angenommen werden, dass es Blocks mit relativ großen und kleinen Mengen an Chloratomen gibt, die darin in der Cl-iPP-Hauptkette inkorporiert sind und der Block mit einer darin inkorporierten großen Menge an Chloratomen eine hohe Amorphität aufweist, die durch die Verschlechterung der Mikrotaktizität des iPP aufgrund der Chlorierung verursacht wird, obgleich der Block mit einer kleinen Menge an darin inkorporierten Chloratomen eine hohe Kristallinität aufgrund der inhärenten Struktur von iPP aufweist. Mit anderen Worten ist Cl-iPP ein Polymer mit einer Struktur mit einem Block mit einer relativ hohen Kristallinität und einem Block mit einer relativ hohen Amorphität in der Hauptkette.

**[0010]** Es wird im Gegenteil angenommen, dass, wenn iPP, das ein Rohmaterial ist, in der Form einer vollständigen Lösung mit einem Lösungsmittel chloriert wird, Cl-iPP mit einer eigenartigen Struktur und einem amorphen Block in der Hauptkette wie vorstehend erwähnt schwierig hergestellt werden kann, da die Chlorierungsumsetzung leicht relativ gleichmäßig fortschreiten kann. Wenn dieser Tatsache in Kombination mit dem Unterschied der Haftung an iPP Rechnung getragen wird, kann angenommen werden, dass die Struktur mit einem kristallinen Block und einem amorphen Block in der Hauptkette eines der Erfordernisse für das Aufweisen einer guten Haftung ist.

**[0011]** In diesem Bericht wird der Mechanismus des Aufweisens der Haftung von Cl-iPP an iPP vom kristallographischen Gesichtspunkt aus ebenfalls erörtert. Mit anderen Worten ist offenbart, dass, wenn die Elementarzelle von Cl-iPP unter der Annahme berechnet wird, dass das kristalline System von Cl-iPP monoklin ist wie bei dem kristallinen System von iPP, gefunden wird, dass die a-Achse, die c-Achse und  $\beta$  wenig Änderung bei der gebundenen Menge an Chlor aufweisen, sich jedoch nur die Länge der b-Achse mit der Erhöhung der gebundenen Menge an Chlor erhöht. Nebenbei bemerkt, wird in Erwägung gezogen, dass, wenn es mindestens eine zweidimensionale Analogie zwischen Polymerkristallen gibt, eine Epitaxie zwischen Polymerkristallen vorhanden ist [Horio et al., "Summary of 12th Annual Conference of The Society of Polymer Science, Japan", 102, (1963)]. Da Cl-iPP und iPP im Hinblick auf die a-Achse und die c-Achse der Elementarzelle im wesentlichen gleich sind, ist das Erfordernis der zweidimensionalen Analogie, die eine Epitaxiebedingung ist, erfüllt.

**[0012]** Der vorstehend angegebene Bericht gibt auch einen Vergleich der Elektronenstrahlbeugungsfotografie des dünnen Cl-iPP-Films, der auf einem monoaxial orientierten iPP-Film aus einer Lösung abgeschieden wird, von vor bis nach der Wärmebehandlung mit 140°C, an. Dieser Vergleich zeigt, dass es eine beobachtete Störung des monoaxial orientierten iPP und eine Störung des nichtorientierten Cl-iPP vor der Wärmebehandlung gibt, obgleich es eine kristalline Störung des monoaxial orientierten Cl-iPP gibt, die auf die kristalline Störung des monoaxial orientierten iPP nach der Wärmebehandlung gelegt wurde. Diese Tatsache begründet die Hypothese, dass die Wärmehaftung von Cl-iPP an iPP das epitaxiale Wachstum von Cl-iPP-Kristall auf iPP-Kristall umfasst. Dieses Phänomen, dass die Wärmehaftung von Cl-iPP an iPP das Schmelzen von Cl-iPP, gefolgt von dem Umkristallisieren, umfasst, wurde getrennt mittels Röntgen-Diffraktometrie in dem vorstehenden Bericht bestätigt.

**[0013]** Unter Bezugnahme auf die Beziehung zwischen der Länge der b-Achse der Elementarzelle von Cl-iPP und der inhärenten Arbeitshaftung A ist offenbart, dass, ungeachtet der Herstellungsbedingungen von Cl-iPP, die inhärente Arbeitshaftung A eine Funktion der Länge der b-Achse ist, und je näher die Länge der b-Achse an dem iPP-Kristall ist, desto größer ist die inhärente Arbeitshaftung, d.h. desto größer ist die Haftung.

**[0014]** Die vorliegenden Erfinder haben diese Phänomene allgemein in Erwägung gezogen. Als Ergebnis wurde geschlossen, dass das Cl-iPP einem epitaxialen Wachstum auf iPP als Basismaterial zur Bildung eines Kristalls unterzogen wird und die Natur der Haftung von Cl-iPP an iPP auf der intermolekularen Kraft zwischen dem so gebildeten Cl-iPP-Kristall und dem iPP-Kristall des Basismaterials beruht. Diese Erwägung führte zu der Idee, dass, wenn ein Harz, das eine Bedingung als Faktor der Haftung erfüllen kann, ersonnen werden kann, ein neues Harz, das das chlorierte Polypropylen ersetzen kann, d.h. ein neues Harz, das die Epitaxie mit iPP ohne Halogenatom wie Chlor gestattet, vorgeschlagen werden kann.

**[0015]** Diese Bedingungen werden nachstehend angegeben.

- (1) Eine Struktur mit einem kristallinen Block und einem amorphen Block in der Hauptkette.
  - (2) Eine Struktur, bei der der Block mit einer hohen Kristallinität in der Hauptkette reich an Isotaktizität ist. Des weiteren ist es, wenn beabsichtigt wird, die Verwendung und die Charakteristiken des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis zu verbessern, notwendig, dass die folgenden Bedingungen erfüllt werden. Mit anderen Worten sollte (3) das Molekulargewicht vorbestimmt relativ niedrig sein.
- Da die Hauptverwendung des Polymers auf Propylenbasis, für die die vorliegende Erfindung gedacht ist,

erfordert, dass es auf ein geformtes iPP-Produkt aufgebracht wird, ist es auch wichtig, dass das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis eine hohe Löslichkeit in einem Lösungsmittel besitzt. Das vorstehend erwähnte Erfordernis (1) ist eines der Erfordernisse für das Erhöhen der Löslichkeit. Des weiteren kann, wenn das Erfordernis (3) erfüllt ist, ebenfalls eine gute Löslichkeit in einem Lösungsmittel erwartet werden. (4) Ein modifiziertes Harz, das durch Pfropfpolymerisation von polaren Gruppen erhalten wird.

Als weitere Entwicklung der Verwendung des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis wird die Entwicklung eines speziellen Harzes mit nicht nur einer starken Haftung an iPP, sondern auch einer guten Haftung an einem Material mit einer polaren Gruppe wie einer Beschichtungsverbindung genannt. Für den Zweck des Lösen dieser Aufgabe ist das Erfordernis (4) ein extrem nützliches Mittel.

Für den Zweck des Verbessern der Löslichkeit des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis in einem Lösungsmittel wird

(5) eine relativ geringe Menge eines Olefins mit einem Propylen copolymerisiert.

Wie vorstehend erwähnt, erfordert die Hauptverwendung des Polymers auf Propylenbasis, für die die vorliegende Erfindung beabsichtigt ist, dass es auf ein geformtes iPP-Produkt aufgebracht wird. So ist es auch wichtig, dass das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis eine hohe Löslichkeit in einem Lösungsmittel besitzt. Wenn jedoch das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis mit einer geringen Menge eines Olefins wie Propylen und Ethylen copolymerisiert wird, kann die Löslichkeit des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis in einem Lösungsmittel verbessert werden.

**[0016]** Die vorliegenden Erfinder haben ausgedehnte Untersuchungen bezüglich der Lösung der vorstehend angegebenen Probleme angesichts der vorstehend angegebenen Idee durchgeführt. Als Ergebnis wurde die vorliegende Erfindung erarbeitet. Mit anderen Worten beruht der Kern der vorliegenden Erfindung auf einem Polymer auf Propylenbasis mit einem Propylen, das durch die folgenden Charakteristiken (1) bis (3) dargestellt ist:

(1) Das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  ist nicht kleiner als 5.000 bis kleiner als 1.000.000, wie mittels GPC gemessen;

(2) Im  $^{13}\text{C}$ -NMR werden Peaks, die von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit abgeleitet sind, die durch eine Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, beobachtet und wobei angenommen wird, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die dargestellt ist durch mmmm, 21,8 ppm beträgt, das Verhältnis der Fläche  $S_5$  des Peaks mit seiner Spitze bei 21,8 ppm zur Gesamtfläche  $S$  der Peaks, die innerhalb eines Bereichs von 19,8 ppm bis 22,2 ppm auftreten, nicht kleiner als 10% bis nicht größer als 60% ist, und, wobei angenommen wird, dass die Fläche eines Peaks, mit seiner Spitze bei 21,5 bis 21,6 ppm  $S_6$  ist, kann die Beziehung  $4 + 2S_5/S_6 > 5$  erstellt werden; und

(3) im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten, die auf 2,1-insertiertem Propylenmonomer und/oder 1,3-insertiertem Propylenmonomer basieren, sind in seiner Hauptkette vorhanden und die Summe des Verhältnisses von im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-Insertion und 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen ist nicht kleiner als 0,05%.

**[0017]** Die Schlussfolgerung, die von den vorliegenden Erfindern zum Erarbeiten der vorliegenden Erfindung gezogen wurde, hilft bei dem Verständnis der vorliegenden Erfindung. Die Beschreibung bei der Schlussfolgerung schränkt die vorliegende Erfindung nicht ein.

**[0018]** Die vorliegende Erfindung wird nachstehend weiter beschrieben.

**[0019]** Einer der Hauptpunkte der vorliegenden Erfindung ist es; dass das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis im wesentlichen frei von Halogen, insbesondere Chlor, ist. Bei dem verwandten Stand der Technik war es Praxis, ein Propylenpolymer zu chlorieren, um eine gute Haftung wie bei Cl-iPP zu erzielen. Bei der vorliegenden Erfindung wird jedoch gestattet, dass eine bestimmte Menge eines kristallinen Blocks in der Hauptkette eines Klebemittelharzes auf der Basis der Schlussfolgerung vorhanden ist, dass je näher die Länge der b-Achse der Elementarzelle des aufgetragenen Klebemittelharzes an der b-Achse der Elementarzelle von iPP als Basismaterial ist, desto besser ist die aufgewiesene Haftung vom Standpunkt der Tatsache, dass die Art der Haftung des auf iPP als Basismaterial aufgetragenen Harzes auf dem epitaxialen Wachstum des Harzes auf dem Basismaterial und der intermolekularen Kraft zwischen dem iPP-Kristall des Basismaterials und dem Harzkristall beruht, wodurch für eine Haftung ohne das Einführen von Chlor gesorgt wird. Im allgemeinen bewirkt die Einführung von Chlor, dass die Länge der b-Achse länger wird. Da jedoch die vorliegende Erfindung nicht die Einführung von Chlor umfasst, wird angenommen, dass der isotaktische Block mit einer hohen Kristallinität grundsätzlich die gleiche Struktur wie diejenige von iPP aufweist. So wird eine Struktur, die zu iPP vom Standpunkt der Länge der b-Achse sehr analog ist, entwickelt. Dementsprechend kann erwartet werden, dass das erfindungsgemäße Harz eine bessere Haftung aufweist als das Cl-iPP des verwandten Stands der Tech-

nik.

**[0020]** Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis umfasst Propylene, die durch die vorstehend angegebenen Charakteristiken (1) bis (3) dargestellt sind. Detaillierter ausgedrückt gibt es ein Polymer, das ein Propylen als Monomer und ein Copolymer umfasst, das ein Propylen als Hauptmonomer und ein Olefin als Comonomer aufweist. Das Propylen-Olefin-Copolymer ist vorzugsweise ein Propylen-Ethylen-Copolymer, das eine geringe Menge (weniger als 5 Mol-%) eines anderen Comonomers als Ethylen in der Hauptkette aufweisen kann, sofern der Kern der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt ist.

**[0021]** Die erste Charakteristik des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis ist es, dass es ein vorbestimmtes Molekulargewicht besitzt. Mit anderen Worten, dass Molekulargewicht ist nicht kleiner als 5.000 bis kleiner als 1.000.000 wie als Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$ , gemessen mittels GPC (Gel-Permeationschromatographie), berechnet. Wenn das  $M_w$  unter 5.000 absinkt, werden die filmbildenden Eigenschaften der Beschichtungsschicht, die durch das Aufbringen des Polymers auf ein Basismaterial gebildet wird, nachteiligerweise außerordentlich verschlechtert und außerordentlich klebrig. Des weiteren gibt es, wenn das  $M_w$  nicht kleiner als 1.000.000 ist, keine ernsthaften Probleme der filmbildenden Eigenschaften und der Klebrigkeit, jedoch ist die Viskosität des in einem Lösungsmittel gelösten Polymers zu hoch, was bei der Herstellung oder der Handhabung der Polymerlösung nachteiligerweise Schwierigkeiten verursacht. Das erfindungsgemäße Polymer besitzt ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von nicht kleiner als 5.000 bis weniger als 1.000.000, vorzugsweise von nicht kleiner als 10.000 bis weniger als 500.000, stärker bevorzugt von nicht kleiner als 30.000 bis weniger als 300.000. Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis weist eine gute Löslichkeit in einem Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis auf. Insbesondere kann es, wenn bestimmt wird, dass das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  in einem Bereich von nicht kleiner als 5.000 bis weniger als 200.000 liegt, vorzugsweise als lösungsmittellösliches Beschichtungsverbindungs material oder als wässriges, dispergierbares Beschichtungsverbindungs material verwendet werden. Des weiteren weist es, wenn das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  nicht kleiner als 200.000 ist, noch eine gute Löslichkeit in einem Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis auf. Des weiteren kann es, indem von der hohen Kohäsionskraft aufgrund des hohen Molekulargewichts Gebrauch gemacht wird, stärker bevorzugt als wässriges dispergierbares Beschichtungsverbindungs material verwendet werden.

**[0022]** Bei der vorliegenden Erfindung wird die Messung des Molekulargewichts mittels GPC auf die folgende Weise durchgeführt.

**[0023]** Zunächst werden 20 mg einer Probe in einem 30 ml Vial abgemessen. Dieser Probe werden dann 20 g eines Orthodichlorbenzols, das 0,04 Gew.-% BHT als Stabilisator enthält, zugegeben. Die Probe wird dann über einem Ölbad gelöst, das auf 135°C erhitzt worden war. Die Probenlösung wird einer Wärmefiltration durch einen PTFE-(Polytetrafluorethylen-)Filter mit einem Porendurchmesser von 3 µm zur Herstellung einer Probenlösung mit einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% unterzogen. Anschließend wird die Probenlösung einer GPC-Messung unter Verwendung von TSK Gel GMH-HT (30 cm × 4) und GPC 150CV, ausgestattet mit einem von der Waters Inc. hergestellten RI-Detektor, als Säulen unterzogen. Unter Bezugnahme auf die Messbedingungen beträgt die eingespritzte Menge der Probenlösung 500 µl, die Säulentemperatur beträgt 135°C, das Lösungsmittel ist Orthodichlorbenzol und die Strömungsrate beträgt 1,0 ml/Min.. Für die Berechnung des Molekulargewichts wird ein im Handel erhältliches, monodisperses Polystyrol als Standardprobe verwendet. Eine Korrekturkurve bezüglich der Retentionszeit und des Molekulargewichts wird aus der Viskositätsgleichung der Standardpolystyrolprobe und Polypropylen erstellt. Das Molekulargewicht des Polymers auf Propylenbasis wird dann berechnet. Als Viskositätsgleichung wird  $[\eta] = K \cdot M^a$  verwendet. Für Polystyrol werden K mit  $1,38 \cdot 10^{-4}$  und a mit 0,70 verwendet. Für das Polymer auf Propylenbasis werden K mit  $1,03 \cdot 10^{-4}$  und a mit 0,78 verwendet.

**[0024]** Die Verteilung des Molekulargewichts des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis ist nicht besonders begrenzt. Jedoch sollte eine übermäßig breite Verteilung des Molekulargewichts vermieden werden, da sie bedeutet, dass der Gehalt an Komponenten mit niedrigem Molekulargewicht naturgemäß hoch ist. In dem Fall, in dem als Verteilungsindex des Molekulargewichts ein Verhältnis von  $M_w/M_n$  des Gewichtsmittels des Molekulargewichts  $M_w$  zu dem Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  verwendet wird, kann vorzugsweise ein Polymer auf Propylenbasis mit einem  $M_w/M_n$  von vorzugsweise kleiner als 20, stärker bevorzugt kleiner als 10, am meisten bevorzugt kleiner als 6 verwendet werden.

**[0025]** Die zweite Charakteristik des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis ist es, dass es einen Block mit einer hohen Kristallinität und einen Block mit einer hohen Amorphität in der Hauptkette gibt, und der Block mit einer hohen Kristallinität eine Struktur aufweist, die reich an Isotaktizität ist. Wenn jedoch der Gehalt

des Blocks mit der hohen Kristallinität zu groß ist, ist die Löslichkeit in einem Lösungsmittel verschlechtert. So ist es wichtig, dass der Block mit einer hohen Kristallinität und der Block mit einer hohen Amorphität gut ausgeglichen sind. Bei der vorliegenden Erfindung wird als eines der Anzeichen dieses Gleichgewichts ein durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum definiertes Erfordernis verwendet.

**[0026]** Das Verfahren zum Messen des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums bei der vorliegenden Erfindung ist wie folgt.

**[0027]** Eine Probe in einer Menge von 350 bis 500 mg wird in etwa 2,2 ml Orthodichlorbenzol in einem Probenrohr für NMR mit einem Durchmesser von 10 mm vollständig gelöst. Anschließend werden der Lösung etwa 0,2 ml Benzoldeuterid als Lösungsmittel zum Einlacken zugegeben, um eine Vereinheitlichung zu bewirken. Die Probe wird dann einer Messung bei  $130^\circ\text{C}$  mittels eines vollständig protonenkoppelten Verfahrens unterworfen. Die Messbedingungen sind ein Drehwinkel von  $90^\circ$  und ein Impulsintervall von nicht weniger als  $5T_1$  ( $T_1$  ist der längste Wert in der Spin-Gitter-Relaxationszeit der Methylgruppe). Bei einem Polymer auf Propylenbasis ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit der Methylengruppe und der Methingruppe kürzer als diejenige der Methylgruppe. So beträgt unter diesen Messbedingungen der Wiederaufbau der Magnetisierung aller Kohlenstoffatome nicht weniger als 99%. Um die Genauigkeit der quantitativen Bestimmung zu verbessern, ist bevorzugt, dass eine NMR-Vorrichtung mit 125 MHz oder mehr als Resonanzfrequenz des  $^{13}\text{C}$ -Kerns verwendet wird, um die Integration während 20 Stunden oder länger zu bewirken.

**[0028]** Unter Bezugnahme auf die chemische Verschiebung ist die absolute Position aller Methylverzweigungen unter 10 Pentadeneinheiten (mmmm, mmmr, rmmr, mmrr, mrrm, rrrr, rrrm) in einer Propylenketteneinheit, die durch die Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, die gleiche. Mit anderen Worten ist die chemische Verschiebung der Spitze des Peaks, bezogen auf die Methylgruppe an der dritten Einheit in 5 Ketten der Propylenheit, die durch mmmm dargestellt ist, als 21,8 ppm vorbestimmt. Mit dieser chemischen Verschiebung als Bezug wird die chemische Verschiebung der Spitze der anderen Peaks bestimmt. Mit dieser Bezugnahme ist die chemische Verschiebung der Spitze der Peaks, bezogen auf die Methylgruppe an der dritten Einheit im Fall von 5 Ketten anderer Propyleneinheiten im allgemeinen wie folgt. Detaillierter ausgedrückt ist die chemische Verschiebung von mmmr, rmmr, mmrr, mrrm, rrrr, rrrm, rrrr, rrrm und mrrm 21,5 bis 21,7 ppm, 21,3 bis 21,5 ppm, 21,0 bis 21,1 ppm, 20,8 bis 21,0 ppm, 20,6 bis 20,8 ppm, 20,3 bis 20,5 ppm, 20,1 bis 20,3 ppm bzw. 19,9 bis 20,1 ppm. Es ist notwendig, dass die Zuordnung durchgeführt wird, indem die Tatsache berücksichtigt wird, dass die chemische Verschiebung der Peaks, die von diesen Pentadeneinheiten abgeleitet wird, eine gewisse Änderung bei den NMR-Messbedingungen zeigt, und die Peaks nicht notwendigerweise einzelne Peaks sind und gelegentlich ein kompliziertes Spaltpattern auf der Grundlage der Mikrostruktur aufweisen.

**[0029]** Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis erfüllt die folgenden durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum definierten Erfordernisse. Detaillierter ausgedrückt, werden in dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Peaks, die von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit abgeleitet sind, die durch eine Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, beobachtet und unter der Annahme, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die durch mmmm dargestellt ist, 21,8 ppm beträgt, ist das Verhältnis der Fläche  $S_5$  des Peaks mit seiner Spitze bei 21,8 ppm zu der Gesamtfläche  $S$  der Spitzen, die innerhalb eines Bereichs von 19,8 ppm bis 22,2 ppm auftreten, nicht kleiner als 10% bis nicht größer als 60% und unter der Annahme, dass die Fläche eines Peaks mit seiner Spitze bei 21,5 bis 21,6 ppm  $S_6$  ist, kann die Beziehung  $4 + 2S_5/S_6 > 5$  erstellt werden.

**[0030]** Diese Erfordernisse sind mit der Tatsache verbunden, dass das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis einen Block mit einer hohen Kristallinität und einen Block mit einer hohen Amorphität in seiner Hauptkette hat, und der Block mit einer hohen Kristallinität eine Struktur, die reich an Isotaktizität ist, aufweist. Wenn das Verhältnis von  $S_5$  zu  $S$  auf unterhalb 10% absinkt, weist das sich ergebende Polymer auf Propylenbasis eine zu geringe Kristallinität auf, um eine ausreichende Haftung aufzuweisen und führt nachteiligerweise zu einem Problem der Klebrigkeit usw.. Im Gegenteil hierzu weist, wenn das Verhältnis von  $S_5$  zu  $S$  60% übersteigt, das sich ergebende Polymer auf Propylenbasis nachteiligerweise eine zu hohe Kristallinität und folglich eine verschlechterte Löslichkeit in einem Lösungsmittel auf. Das in der vorliegenden Erfindung definierte Verhältnis von  $S_5$  zu  $S$  beträgt von nicht kleiner als 10% bis nicht größer als 60%, stärker bevorzugt von nicht kleiner als 15% bis nicht größer als 55%, sogar noch stärker bevorzugt von nicht kleiner als 20% bis nicht größer als 50%.

**[0031]** Die vorstehend angegebene Beziehung von  $4 + 2S_5/S_6 > 5$  ist eng verwandt mit dem Index, der von Waymouth et al. isotaktischer Blockindex (BI) genannt wird (siehe JP-T-9-510745). BI ist ein Index, der die Stereoblockeigenschaften eines Polymers darstellt und kann durch die Gleichung  $\text{BI} = 4 + 2[\text{mmmm}]/[\text{mmmr}]$  definiert werden. Detaillierter ausgedrückt, stellt BI die durchschnittliche Kettenlänge eines isotaktischen Blocks

mit vier oder mehr Propyleneinheiten dar (J. W. Collete et al., *Macromol.*, 22, 3858 (1989); J. C. Randall, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 2083 (1976)). In dem Fall eines statistisch vollständig ataktischen Polypropylens ist BI 5. Dementsprechend bedeutet die Tatsache, dass BI ( $= 4 + 2[\text{mmmm}]/[\text{mmmr}]$ ) größer als 5 ist, dass die durchschnittliche Kettenlänge des isotaktischen Blocks, der in dem Polymer enthalten ist, länger als diejenige des ataktischen Polypropylens ist.

**[0032]** Der Ausdruck  $(4 + 2S_5/S_6)$ , der die Erfordernisse der vorliegenden Erfindung betrifft, ist nicht vollständig das gleiche wie der vorstehend erwähnte BI, entspricht jedoch im allgemeinen BI. So bedeutet das Erfordernis von  $4 + 2S_5/S_6 > 5$ , dass sich das erfindungsgemäße Polymer von dem ataktischen Polypropylen unterscheidet und einen isotaktischen Block mit einer Kettenlänge enthält, die die Kristallisation gestattet. Die Tatsache, dass ein isotaktischer Block vorhanden ist, bedeutet, dass bei der Hauptkette auch ein Block vorhanden ist, der durch eine Sequenz mit einer darin vorhandenen, gestörten Isotaktizität gebildet ist. Des weiteren ist, da das Propylen-Olefin-Copolymer ein Olefin als Comonomer enthält, ein Block mit einer durch das Olefin verschlechterten Kristallinität ebenfalls vorhanden.

**[0033]** So ist bei dem erfindungsgemäßen Polymer auf Propylenbasis eine besondere Struktur mit einem kristallinen Block und einem amorphen Block in seiner Hauptkette, wobei der kristalline Block eine Struktur aufweist, die durch einen isotaktischen Block mit einer relativ langen durchschnittlichen Kettenlänge gebildet ist und reich an Isotaktizität ist, wie vorstehend erwähnt realisiert.

**[0034]** Bei der vorliegenden Erfindung kann der Ausdruck  $4 + 2S_5/S_6$  größer als 5, vorzugsweise von größer als 5 bis kleiner als 50, stärker bevorzugt von größer als 6 bis kleiner als 30 sein.

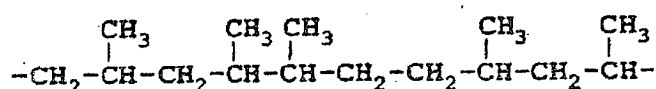
**[0035]** Beispiele des Verfahrens zum Steuern von  $S_5$  und  $S_6$  innerhalb des Bereichs, der durch die Erfordernisse der vorliegenden Erfindung definiert ist, umfassen (i) ein Verfahren, das das Steuern durch die Struktur des Polymerisationskatalysators umfasst, (ii) ein Verfahren, das das Steuern durch die Polymerisationstemperatur umfasst, (iii) ein Verfahren, das das Steuern durch die Monomerkonzentration usw. umfasst. Die Abhängigkeit von  $S_5$  und  $S_6$  von der Temperatur und der Monomerkonzentration variiert mit dem verwendeten Katalysator und kann daher nicht eindeutig definiert werden. Dementsprechend ist es wichtig, dass diese Bedingungen auf der Grundlage der Eigenschaften des verwendeten Katalysators gesteuert werden. Das Verfahren, das das Steuern durch die Struktur des Polymerisationskatalysators umfasst, wird später beschrieben.

**[0036]** Weitere Beispiele der Erfordernisse, die das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis charakterisieren, umfassen ein Erfordernis, dass die im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten des Propylenmonomers, d.h. das Erfordernis, dass die im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-insertiertem Propylenmonomer und/oder 1,3-insertiertem Propylenmonomer basieren, in seiner Hauptkette vorhanden sind und die Summe des Verhältnisses von im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-Insertion und 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen nicht kleiner als 0,05% ist.

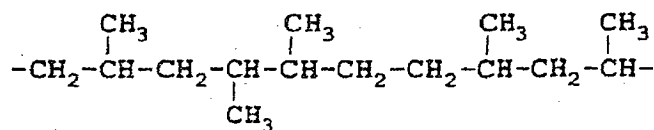
**[0037]** Die Polymerisation von Propylen geht normalerweise mit 1,2-Insertion vonstatten, wodurch die Methylengruppe mit der Wirkstelle des Katalysators verbunden ist, jedoch selten mit 2,1-Insertion oder 1,3-Insertion. Das Propylenmonomer mit 2,1-Insertion in der Propylenkette bildet im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten, die durch die folgenden partiellen Strukturen (I) und (II) dargestellt sind. So ist die Struktur mit sowohl den partiellen Strukturen (I) als auch (II) in der Hauptkette eine der Charakteristiken des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis. Des weiteren bildet das Propylenmonomer mit 1,3-Insertion in der Propylenkette eine im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheit, die durch die folgende partielle Struktur (III) in der Hauptkette des Polymers dargestellt ist.

**[0038]** Alternativ ist die Struktur (partielle Struktur (IV)) mit 2,1-Insertion des Propylens, gefolgt von der Insertion eines Olefins wie Ethylen, auf die die normale 1,2-Insertion des Propylens folgt, eine der Charakteristiken des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis.

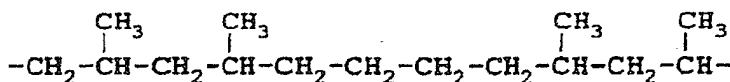
Partielle Struktur (I)



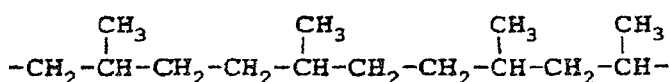
## Partielle Struktur (II)



## Partielle Struktur (III)



## Partielle Struktur (IV)



**[0039]** Bei der vorliegenden Erfindung werden das Verhältnis des 2,1-insertierten Propylens zu allen Propyleninsertionen und das Verhältnis des 1,3-insertierten Propylens zu allen Propyleninsertionen durch die folgenden Gleichungen berechnet.

(i) In dem Fall des Propylenmonomers

$$\text{Verhältnis der 2,1-Insertion} = \frac{\Sigma I (14,5 - 18,9) / 2}{\Sigma I (\text{CH}_3)}$$

$$\text{Verhältnis der 1,3-Insertion} = \frac{\Sigma I (27,5 - 28,0) / 2}{\Sigma I (\text{CH}_3)}$$

**[0040]** Bei diesen Gleichungen stellt  $\Sigma I(x - y)$  die Summe der integrierten Intensität der Signale, die innerhalb des Bereichs von x ppm bis y ppm in dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auftreten, dar und  $\Sigma I(\text{CH}_3)$  stellt die Summe der integrierten Intensität der Signale dar, die von allen Methylgruppen mit Ausnahme der Endgruppen abgeleitet werden. Dies kann durch die folgende Gleichung bestimmt werden.

$$\Sigma I(\text{CH}_3) = \Sigma I(14,5 - 18,0) + \Sigma I(19,5 - 24,4) + \Sigma I(27,5 - 28,0) / 2$$

**[0041]** Die Signale, die innerhalb des Bereichs von 14,5 bis 18,0 ppm auftreten, werden von den Kohlenstoffatomen in der Methylgruppe in dem 2,1-insertierten Propylen abgeleitet und die Signale, die innerhalb des Bereichs von 19,5 bis 24,4 ppm auftreten, werden von den Kohlenstoffatomen in der Methylgruppe in dem 1,2-insertierten Propylen abgeleitet. Des weiteren werden die Signale, die innerhalb des Bereichs von 27,5 bis 28,0 ppm auftreten, von zwei Methylenkohlenstoffatomen in dem 1,3-insertierten Propylen abgeleitet.

(ii) In dem Fall des Propylen-Ethylen-Copolymers

$$\% \text{ 2,1-Insertion} = \frac{\Sigma I (14,2 - 18,0) + \Sigma I (33,5 - 34,2)}{\Sigma I (14,2 - 23,5) + [\Sigma I (27,5 - 28,0)] / 2} \times 100$$

$$\% \text{ 1,3-Insertion} = \frac{\Sigma I (27,5 - 28,0) / 2}{\Sigma I (14,2 - 23,5) + [\Sigma I (27,5 - 28,0)] / 2} \times 100$$

**[0042]** In diesen Gleichungen stellt  $\Sigma I(x - y)$  die Summe der integrierten Intensität der Signale dar, die inner-



halb des Bereichs von x ppm bis y ppm in dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auftreten, wie vorstehend erwähnt ist.

**[0043]** Die Signale, die innerhalb des Bereichs von 14,2 bis 18,0 ppm auftreten, werden von den Kohlenstoffatomen in der Methylgruppe in dem 2,1-insertierten Propylen abgeleitet und die Signale, die innerhalb des Bereichs von 33,5 bis 34,2 ppm auftreten, werden von den Kohlenstoffatomen in der Methylgruppe in dem 2,1-insertierten Propylen in der Struktur von  $^1\text{PEP}$  abgeleitet. P stellt Propylen dar,  $^1\text{P}$  stellt 2,1-insertiertes Propylen dar und E stellt Ethylen dar. Die Signale, die innerhalb des Bereichs von 14,2 bis 23,5 ppm auftreten, werden von den Kohlenstoffatomen in der Methylgruppe in 1,2-insertierten und 2,1-insertierten Propylenen abgeleitet und die Signale, die innerhalb des Bereichs von 27,5 bis 28,0 ppm auftreten, sind von zwei Methylenkohlenstoffatomen in dem 1,3-insertierten Propylen abgeleitet.

**[0044]** Streng genommen, müssen die Signale der Kohlenstoffatome in der Methylgruppe in dem 2,1-insertierten Propylen, die von anderen Strukturen abgeleitet sind, beispielsweise  $^1\text{PEP}$ ,  $^1\text{PEE}$  und  $\text{E}^1\text{PE}$  in Betracht gezogen werden. Da jedoch das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis eine relativ kleine Menge der 2,1-Insertion im Vergleich zur 1,2-Insertion enthält, sind die von diesen Signalen abgeleiteten Strukturen vernachlässigbar.

**[0045]** Eine solche im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheit verschlechtert normalerweise die Kristallinität eines Polymers und wirkt so, dass die Löslichkeit eines Polymers in einem Lösungsmittel bei der vorliegenden Erfindung verbessert wird. Als weiteres Verfahren zur Verschlechterung der Kristallinität des Polymers auf Propylenbasis kann ein Verfahren verwendet werden, das das Verschlechtern der Stereoregularität der Methylgruppe umfasst. Im allgemeinen besteht jedoch, wenn ein mittels dieses Verfahrens erhaltenes Polymer auf ein Basismaterial zur Bildung einer Beschichtungsschicht aufgebracht wird, eine Tendenz, dass die Klebrigkeit der Beschichtungsschicht bei der Anwendung sehr nachteilig wird. Des Weiteren wird, wenn die Stereoregularität der Methylgruppe in einem Versuch, die Klebrigkeit der Beschichtungsschicht zu hemmen, angehoben wird, die Löslichkeit in einem Lösungsmittel verschlechtert, was zu der Tendenz führt, dass die Glätte der Beschichtungsschicht nachteiligerweise bei der Aufbringung beeinträchtigt ist. So ist, wenn man der Löslichkeit in einem Lösungsmittel und den Eigenschaften der Beschichtungsschicht Rechnung trägt, eine Struktur, die ordnungsgemäß im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten in der Hauptkette aufweist, vom Standpunkt des Gleichgewichts der beiden Eigenschaften wünschenswert.

**[0046]** Bei der vorliegenden Erfindung sind die im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf mindestens einem von dem 2,1-insertierten Propylenmonomer und dem 1,3-insertierten Propylenmonomer basieren, in der Hauptkette vorhanden, und die Summe der Verhältnisse der im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-Insertion und 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen ist normalerweise nicht kleiner als 0,05%, vorzugsweise nicht kleiner als 0,1%, stärker bevorzugt nicht kleiner als 0,5%. Des Weiteren ist die Summe der Verhältnisse der im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-Insertion und 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen normalerweise nicht größer als 5%, vorzugsweise nicht größer als 4,5%, stärker bevorzugt nicht größer als 4%.

**[0047]** Ein Polymer auf Propylenbasis mit im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die sowohl auf dem 2,1-insertierten Propylenmonomer als auch dem 1,3-insertierten Propylenmonomer basieren, die in der Hauptkette vorhanden sind, ist deshalb vorteilhaft, weil es die Kristallinität wirksamer verschlechtern kann, um die Löslichkeit in einem Lösungsmittel zu verbessern. Des Weiteren ergibt es, wenn das Verhältnis der im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 1,3-Insertion basieren, größer ist als dasjenige der im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-Insertion basieren, gute allgemeine physikalische Eigenschaften, einschließlich der Löslichkeit in einem Lösungsmittel und der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungsschicht, was hier weiter von Vorteil ist.

**[0048]** Beispiele des Verfahrens zum Steuern der Menge der 2,1-Insertion und/oder 1,3-Insertion in der Hauptkette umfassen (i) ein Verfahren, das die Steuerung durch die Struktur des Polymerkatalysators umfasst, (ii) ein Verfahren, das das Steuern der Polymerisationstemperatur umfasst, (iii) ein Verfahren, das das Steuern durch die Monomerkonzentration umfasst, (iv) ein Verfahren, das die Steuerung durch die Wasserstoffkonzentration während der Polymerisation umfasst usw.. Die Abhängigkeit der Menge der 2,1-Insertion und/oder 1,3-Insertion von der Temperatur, der Monomerkonzentration und der Wasserstoffkonzentration variiert mit dem verwendeten Katalysator und kann deshalb nicht eindeutig definiert werden. Dementsprechend ist es wichtig, diese Bedingungen auf der Grundlage der Eigenschaften des verwendeten Katalysators zu steuern. Das Verfahren, das das Steuern durch die Struktur des Polymerisationskatalysators umfasst, wird später beschrieben.

**[0049]** Das Propylen-Olefin-Copolymer in dem erfindungsgemäßen Polymer auf Propylenbasis erfüllt die folgenden Erfordernisse, die durch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum definiert sind, um eine bessere Löslichkeit in einem Lösungsmittel und keine Klebrigkeit aufzuweisen. Mit anderen Worten werden in dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Peaks, die von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, die durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, abgeleitet sind, beobachtet und unter der Annahme, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die dargestellt ist durch mmmm, 21,8 ppm ist und die integrierte Intensität der Peaks, die bei 24,5 ppm bis 25,0 ppm, 33,5 ppm bis 34,2 ppm, 14,2 ppm bis 23,5 ppm und 27,5 ppm bis 28,0 ppm auftreten,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$  bzw.  $S_4$  sind, kann die folgende Beziehung erstellt werden:

$$0 < (S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4) < 0,05$$

**[0050]** Das vorstehend angegebene Erfordernis ist eng mit dem Gehalt an Olefin in dem erfindungsgemäßen Polymer auf Propylenbasis verbunden. Das vorstehend angegebene Erfordernis wird weiter unter Bezugnahme auf das Propylen-Ethylen-Copolymer beschrieben. Propylen wird dargestellt durch P, 2,1-insertiertes Propylen wird dargestellt durch  ${}^i\text{P}$  und Ethylen wird dargestellt durch E. In dem Fall, in dem das meiste Ethylen in der Form von PEP,  ${}^i\text{PE}^i\text{P}$  oder  $\text{PE}^i\text{P}$  in der Hauptkette des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis vorhanden ist, kann gesagt werden, dass  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)$  eine Ethylenfraktion in dem Polymer ist. Dementsprechend bedeutet das vorstehend angegebene Erfordernis, dass der Gehalt des Ethylens in dem erfindungsgemäßen Polymer auf Propylenbasis relativ gering ist. Insbesondere bedeutet in dem Fall, in dem das meiste Ethylen in der Form von PEP,  ${}^i\text{PE}^i\text{P}$  oder  $\text{PE}^i\text{P}$  in der Hauptkette des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis vorhanden ist, dass der Ethylengehalt unter 5 Mol-% absinkt.

**[0051]** Bei der vorliegenden Erfindung ist es, wenn die Propyleneinheit durch P dargestellt wird, die 2,1-insertierte Propyleneinheit durch  ${}^i\text{P}$  dargestellt wird und die Ethyleneinheit durch E dargestellt wird, bevorzugt, dass keine durch PEE,  ${}^i\text{PEE}$ , EEE, EPE und  $\text{E}^i\text{PE}$  dargestellten partiellen Strukturen vorhanden sind oder der Gehalt an partiellen Strukturen nicht größer als 3% desjenigen aller durch P,  ${}^i\text{P}$  und E gebildeten Triaden ist.

**[0052]** PEE oder  ${}^i\text{PEE}$  hat einen Peak bei 27,3 ppm und EEE hat einen Peak bei 30,0 ppm. Des weiteren können, da EPE oder  $\text{E}^i\text{PE}$  einen Peak bei 33,5 ppm hat, das Verhältnis des Vorhandenseins der partiellen Strukturen auf der Grundlage der integrierten Intensität dieser Peaks berechnet werden. Da die chemische Verschiebung im  $^{13}\text{C}$ -NMR eine feine Veränderung bei den Messbedingungen zeigt, muss diesem Punkt Rechnung getragen werden.

**[0053]** Das Erfordernis, dass keine durch PEE,  ${}^i\text{PEE}$ , EEE, EPE und  $\text{E}^i\text{PE}$  dargestellten, partiellen Strukturen vorhanden sind oder der Gehalt an den partiellen Strukturen nicht größer als 3% desjenigen aller durch P,  ${}^i\text{P}$  und E gebildeten Triaden ist, bedeutet, dass Ethylen in der Form von PEP (oder  ${}^i\text{PE}^i\text{P}$ ) oder  $\text{PE}^i\text{P}$  in dem erfindungsgemäßen Polymer vorhanden ist und zwei Ethylengruppen nicht kontinuierlich insertiert sind, d.h. dass die Zufälligkeit von Ethylen hoch ist. Daher kann, wenn die Zufälligkeit von Ethylen hoch ist, die Kristallinität des Polymers wirksamer verringert werden.

**[0054]** Als Verfahren zum Steuern von  $S_1$  zu  $S_4$ , um die Beziehung  $0 < (S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4) < 0,05$  zu erfüllen, ist das Steuern des Verhältnisses von Propylen zu Ethylen, das bei der Polymerisation zu verwenden ist, am praktischsten. Das spezifische Verhältnis von Propylen zu Ethylen variiert mit dem verwendeten Katalysator und kann deshalb nicht eindeutig definiert werden. Jedoch kann, indem von der Beziehung zwischen dem Verhältnis von Propylen zu Ethylen, das bei der Polymerisation verwendet wird, und  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)$ , das zuvor unter den gewünschten Bedingungen wie Temperatur und Druck bestimmt wurde, Gebrauch gemacht wird,  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)$  auf einen gewünschten Wert gesteuert werden.

**[0055]** In dem Fall, in dem  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)$  nicht kleiner als 0,05 ist, ist die Löslichkeit des Harzes in einem Lösungsmittel verbessert, jedoch neigt das Harz dazu, sehr klebrig zu werden.

**[0056]** Bei der vorliegenden Erfindung kann  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)$  von nicht größer als 0 bis kleiner als 0,05, vorzugsweise von größer als 0 bis weniger als 0,03, betragen.

**[0057]** Das Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Propylenpolymers ist willkürlich, sofern es ein Polymer erzeugen kann, dass die Erfordernisse der vorliegenden Erfindung erfüllt.

**[0058]** Bevorzugte Beispiele des Herstellungsverfahrens umfassen ein Herstellungsverfahren, dass die Verwendung eines Single-Site-Katalysators umfasst. Der Grund hierfür ist, dass ein Single-Site-Katalysator nor-

malerweise die Mikrotaktizität durch das Design der Liganden steuern kann, eine scharfe Verteilung des Molekulargewichts oder der Stereoregularität ergeben kann und leicht ein Polymer mit einem relativ geringen Molekulargewicht erzeugen kann. Als ein solcher Single-Site-Katalysator, der das erfindungsgemäße Polymer erzeugen kann, kann ein Metallocenkatalysator oder ein sogenannter Post-Metallocenkatalysator verwendet werden. Der Begriff "Metallocenkatalysator", wie hier verwendet, soll einen Katalysator angeben, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Cyclopentadienylliganden enthält. Der Begriff "Post-Metallocenkatalysator", wie hier verwendet, soll einen Katalysator angeben, der eine Übergangsmetallverbindung mit einem Liganden mit einem Heteroatom wie Stickstoff, Sauerstoff oder Phosphor statt des Cyclopentadienylliganden enthält. Diese Katalysatoren sind Verbindungen, die normalerweise Co-Katalysatoren genannt werden und normalerweise in Kombination mit einer Verbindung verwendet werden, die diese Übergangsmetalle aktivieren kann. Unter diesen Katalysatoren kann der Metallocenkatalysator vorzugsweise verwendet werden, da er die Mikrotaktizität genau steuern kann.

**[0059]** Der Metallocenkatalysator ist vorzugsweise ein  $C_1$ -symmetrisches ansa-Metallocen, das eine Brückengruppe enthält. Ein nichtverbrücktes Metallocen kann ebenfalls verwendet werden, um das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis zu erzeugen. Im allgemeinen weist das ansa-Metallocen mit einer Brückengruppe jedoch eine bessere Wärmestabilität als das nichtverbrückte Metallocen auf und ist deshalb insbesondere vom industriellen Standpunkt aus wünschenswert.

**[0060]** Das ansa-Metallocen mit einer Brückengruppe, das vorzugsweise bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden kann, ist ein verbrücktes,  $C_1$ -symmetrisches Metallocen einer Übergangsmetallverbindung der Gruppe 4 mit konjugierten 5-gliedrigen Ringliganden. Eine solche Übergangsmetallverbindung ist bekannt, und es ist bekannt, dass die Übergangsmetallverbindung als Olefinpolymerisationskatalysatorkomponente verwendet wird.

**[0061]** Das Metallocen, das vorzugsweise zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis verwendet wird, ist eine  $C_1$ -symmetrische Verbindung, die durch die allgemeine Formel:  $Q(C_5H_{4-a}R^2_a)(C_5H_{4-b}R^3_b)MXY$  dargestellt ist. In einer anderen Ausführungsform kann eine Vielzahl von durch die vorstehend angegebene allgemeine Formel dargestellten Metallocenen in einem Gemisch verwendet werden.

**[0062]** Das Metallocen mit der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel wird nachstehend weiter beschrieben. Bei der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel stellt Q eine Bindungsgruppe dar, die zwei konjugierte 5-gliedrige Ringliganden überbrückt, M stellt ein Übergangsmetallatom dar, ausgewählt aus der Gruppe 4 des Periodensystems, und X und Y stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ -Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$  sauerstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$  stickstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$  phosphorenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder eine  $C_1$ - $C_{20}$  siliciumenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe dar und  $R^2$  und  $R^3$  stellen jeweils unabhängig eine  $C_1$ - $C_{20}$  Kohlenwasserstoffgruppe, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$  halogenenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine siliciumenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine phosphorenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine stickstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder eine borenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe dar. Des weiteren können zwei benachbarte  $R^2$  und/oder  $R^3$  miteinander zur Bildung eines 4- bis 10-gliedrigen Rings verbunden sein. Die Indices a und b sind jeweils unabhängig eine ganze Zahl, die die Beziehungen  $0 \leq a \leq 4$  und  $0 \leq b \leq 4$  erfüllen.

**[0063]** Spezifische Beispiele der Bindungsgruppe Q, die zwischen zwei konjugierten 5-gliedrigen Ringliganden eine Brücke bildet, werden nachstehend angegeben. Detaillierter ausgedrückt, gibt es Alkylengruppen wie die Methylengruppe und Ethylengruppe, Alkylidengruppen wie die Ethylidengruppe, Propylidengruppe, Isopropylidengruppe, Phenylmethylidengruppe und Diphenylmethylidengruppe, siliciumenthaltende Brückengruppen wie die Dimethylsilylengruppe, Diethylsilylengruppe, Dipropylsilylengruppe, Diphenylsilylengruppe, Methylsilylengruppe, Methylphenylsilylengruppe, Methyl-t-butylsilylengruppe, Disilylengruppe und Tetramethyldisilylengruppe, germaniumenthaltende Brückengruppen wie die Dimethylgermylengruppe, Diethylgermylengruppe, Diphenylgermylengruppe und Methylphenylgermylengruppe, Alkylphosphin, Amin usw.. Unter diesen Gruppen werden die Alkylengruppe, Alkylidengruppe, siliciumenthaltende Brückengruppe und germaniumenthaltende Brückengruppe besonders bevorzugt verwendet.

**[0064]** In der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel stellen  $R^2$  und/oder  $R^3$  eine  $C_1$ - $C_{20}$  Kohlenwasserstoffgruppe dar, die substituiert sein kann, wie eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, Isobutylgruppe, t-Butylgruppe, n-Pentylgruppe, Isopentylgruppe, Cyclopentylgruppe, Hexylgruppe, Cyclohexylgruppe, Heptylgruppe, Octylgruppe, Nonylgruppe, Decylgruppe, Phenylgruppe, t-Butylphenylgruppe und Naphthylgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$  Kohlenwasserstoffgruppe, die Halogen aufweisen kann, wie

eine Fluormethylgruppe, Fluorethylgruppe, Fluorphenylgruppe, Fluornaphthylgruppe, Fluorbiphenylgruppe, Chlormethylgruppe, Chlorethylgruppe, Chlorphenylgruppe, Chlornaphthylgruppe und Chlorbiphenylgruppe, ein Halogenatom wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, eine Alkoxygruppe wie eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, Propoxygruppe und Butoxygruppe, eine Aryloxygruppe wie eine Phenoxygruppe, Methylphenoxygruppe und Pentamethylphenoxygruppe, eine siliciumenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe wie eine Trimethylsilylgruppe, Triethylsilylgruppe und Triphenylsilylgruppe, eine phosphorenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine stickstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder eine borenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe.

**[0065]** Wenn es eine Vielzahl von Resten  $R^2$  gibt, können sie gleich oder verschieden sein. Des weiteren können, wenn zwei Reste  $R^2$  an benachbarten Kohlenstoffatomen in dem Cyclopentadienylring vorhanden sind, diese miteinander zur Bildung eines 4- bis 10-gliedrigen Rings verbunden sein, wie eine Indenylgruppe, Tetrahydroindenylgruppe, Fluorenylgruppe, Octahydrofluorenylgruppe, Azulenylgruppe und Hexahydroazulenylgruppe. In ähnlicher Weise können, wenn es eine Vielzahl von  $R^3$  gibt, diese gleich oder verschieden sein. Des weiteren können, wenn zwei Reste  $R^3$  an benachbarten Kohlenstoffatomen in dem Cyclopentadienylring vorhanden sind, diese miteinander zur Bildung eines 4- bis 10-gliedrigen Rings verbunden sein, wie eine Indenylgruppe, Tetrahydroindenylgruppe, Fluorenylgruppe, Octahydrofluorenylgruppe, Azulenylgruppe und Hexahydroazulenylgruppe. Bei der vorliegenden Erfindung können, da das Metallocen, das durch die allgemeine Formel:  $Q(C_5H_{4-a}R^2_a)(C_5H_{4-b}R^3_b)MXY$  dargestellt ist, nur eine  $C_1$ -Symmetrie haben muss,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sein, solange die  $C_1$ -Symmetrie aufrechterhalten wird.

**[0066]** M ist ein Übergangsmetall der Gruppe 4 des Periodensystems wie Titan, Zirconium und Hafnium, vorzugsweise Zirconium oder Hafnium.

**[0067]** X und Y stellen jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_{10}$  Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_{10}$  Alkoxygruppe, Alkylamidgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$  phosphorenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, eine  $C_1$ - $C_{20}$ , vorzugsweise  $C_1$ - $C_{12}$  siliciumenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder dergleichen dar. X und Y können gleich oder verschieden sein. Unter diesen Gruppen bevorzugt sind das Halogenatom, die Kohlenwasserstoffgruppe und die Alkylamidgruppe.

**[0068]** Wenn M Zirconium ist, umfassen spezifische Beispiele der Übergangsmetallverbindung:

- (1) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-1-indenyl)zirconium]
- (2) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-1-indenyl)zirconium]
- (3) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium]
- (4) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirconium]
- (5) Dichlor[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-1-indenyl)zirconium]
- (6) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl)zirconium]
- (7) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium]
- (8) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-1-indenyl)zirconium]
- (9) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-1-indenyl)zirconium]
- (10) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium]
- (11) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirconium]
- (12) Dichlor[ethylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-1-indenyl)zirconium]
- (13) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-1-indenyl)zirconium]
- (14) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirconium]
- (15) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (16) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (17) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (18) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (19) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (20) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (21) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (22) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (23) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (24) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (25) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (26) Dichlor[ethylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (27) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]
- (28) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyltetrahydro-1-indenyl)zirconium]

**[0069]** Als Verbindungen anderer Übergangsmetalle, die zur Gruppe 4 gehören, wie eine Titanverbindung

und Hafniumverbindung, können Verbindungen verwendet werden, die ähnlich den vorstehend angegebenen sind. Ein Gemisch aus einer Vielzahl dieser Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturen kann verwendet werden. Des Weiteren kann ein bekannter Feststoffkatalysator, der hauptsächlich aus Titantrichlorid besteht, oder ein von einem Träger getragener Katalysator, der Magnesium, Titan oder Halogen als wesentliche Komponente enthält, hilfsweise verwendet werden.

**[0070]** Die Übergangsmetallverbindung, die besonders bevorzugt verwendet wird, ist eine Verbindung, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (I) mit  $C_1$ -Symmetrie:



**[0071]** In der allgemeinen Formel (I) stellen  $A_1$  und  $A_2$  jeweils einen konjugierten 5-gliedrigen Ringliganden dar, mindestens eines von  $A_1$  und  $A_2$  weist einen 7- bis 10-gliedrigen, kondensierten Ring auf, der durch Verbinden von benachbarten Substituenten an dem konjugierten 5-gliedrigen Ringliganden mit zwei Atomen an dem enthaltenen 5-gliedrigen Ring gebildet ist, Q stellt eine Bindungsgruppe dar, die zwei konjugierte 5-gliedrige Ringliganden an einer willkürlichen Position überbrückt, M stellt ein Übergangsmetallatom dar, ausgewählt aus der Gruppe 4 des Periodensystems, und X und Y stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, Alkylamidgruppe, eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe, sauerstoffhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, stickstoffhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, phosphorhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, siliciumhaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder schwefelhaltende Gruppe, die mit M zu verbinden ist, dar.

**[0072]** Repräsentative Beispiele des vorstehend angegebenen konjugierten 5-gliedrigen Ringliganden umfassen eine Cyclopentadienylgruppe, die Substituenten haben kann. Spezifische Beispiele der vorstehend angegebenen Substituenten umfassen eine Kohlenwasserstoffgruppe mit normalerweise 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Kohlenstoffatomen. Beispiele einer solchen Kohlenwasserstoffgruppe umfassen eine Methylgruppe, Ethylgruppe, n-Propylgruppe, Isopropylgruppe, n-Butylgruppe, t-Butylgruppe, Isobutylgruppe, Pentylgruppe, Cyclopentylgruppe, Hexylgruppe, Cyclohexylgruppe, Octylgruppe, Phenylgruppe, Naphthylgruppe, Butenylgruppe, Butadienylgruppe, Triphenylcarbylgruppe usw..

**[0073]** Beispiele anderer Substituenten als den vorstehend angegebenen Kohlenwasserstoffgruppen umfassen Kohlenwasserstoffreste, die Atome wie Silicium, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Bor und Schwefel enthalten. Repräsentative Beispiele dieser Kohlenwasserstoffreste umfassen eine Methoxygruppe, Ethoxygruppe, Phenoxygruppe, Furylgruppe, Trimethylsilylgruppe, Diethylaminogruppe, Diphenylaminogruppe, Pyrazolylgruppe, Indolylgruppe, Carbazolylgruppe, Dimethylphosphinogruppe, Diphenylphosphinogruppe, Diphenylborgruppe, Dimethoxyborgruppe, Chenylgruppe usw..

**[0074]** Andere Beispiele dieser Substituenten umfassen ein Halogenatom, eine halogenenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe usw.. Repräsentative Beispiele dieser Substituenten umfassen Chlor, Brom, Iod, Fluor, eine Trichlormethylgruppe, Chlorphenylgruppe, Chlorbiphenylgruppe, Chlornaphthylgruppe, Trifluormethylgruppe, Fluorphenylgruppe, Fluorbiphenylgruppe, Fluornaphthylgruppe, Pentafluorphenylgruppe usw..

**[0075]** Wie vorstehend angegeben, bildet mindestens eines von  $A_1$  und  $A_2$  einen 7- bis 10-gliedrigen, kondensierten Ring mit benachbarten Substituenten an dem konjugierten, 5-gliedrigen Ringliganden, die miteinander mit zwei Atomen in dem enthaltenen, 5-gliedrigen Ring verbunden sind. Spezifische Beispiele eines solchen kondensierten Rings umfassen Verbindungen wie Azulen und dessen Derivate. Spezifische Beispiele dieser Verbindungen und Derivate umfassen eine Hydroazulenylgruppe, Methylhydroazulenylgruppe, Ethylhydroazulenylgruppe, Dimethylhydroazulenylgruppe, Methylethylhydroazulenylgruppe, Methylisopropylhydroazulenylgruppe, Methylphenylisopropylhydroazulenylgruppe, Hydrierungsprodukte verschiedener Azulenylgruppen, Bicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Methylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Ethylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Phenylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Methylphenylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Ethylphenylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Methylphenylbicyclo[6.3.0]undecanylgruppe, Methylbicyclo[6.3.0]undecadienylgruppe, Methylphenylbicyclo[6.3.0]undecadienylgruppe, Ethylphenylbicyclo[6.3.0]undecadienylgruppe, Methylisopropylbicyclo[6.3.0]undecadienylgruppe, Bicyclo[7.3.0]dodecanylgruppe und Derivate davon, Bicyclo[7.3.0]dodecadienylgruppe und Derivate davon, Bicyclo[8.3.0]tridecanylgruppe und Derivate davon, Bicyclo[8.3.0]tridecadienylgruppe und Derivate davon usw..

**[0076]** Beispiele der vorstehend erwähnten verschiedenen Substituenten umfassen die vorstehend angege-

benen Kohlenwasserstoffgruppen, wobei die Kohlenwasserstoffgruppen Atome wie Silicium, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Bor und Schwefel, Halogenatome und halogenenthaltende Kohlenwasserstoffgruppen enthalten.

**[0077]** Q stellt eine Bindungsgruppe dar, die zwei konjugierte 5-gliedrige Ringliganden in einer willkürlichen Position überbrückt. Mit anderen Worten ist Q eine zweiwertige Bindungsgruppe die eine Brücke zwischen A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub> bildet. Obgleich die Art von Q nicht besonders beschränkt ist, umfassen spezifische Beispiele von Q (a) eine zweiwertige Kohlenwasserstoffgruppe oder halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe mit normalerweise 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere eine ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe wie eine Alkylengruppe und Cycloalkylengruppe, Haloalkylengruppe oder Halocycloalkylengruppe, (b) eine Silylengruppe oder Oligosilylengruppe, (c) eine Silylengruppe oder Oligosilylengruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe oder einer halogenierten Kohlenwasserstoffgruppe mit normalerweise 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen als Substituenten, (d) eine Germylengruppe, (e) eine Germylengruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe oder einer halogenierten Kohlenwasserstoffgruppe mit normalerweise 1 bis 20 Kohlenstoffatomen als Substituenten usw.. Unter diesen Gruppen sind eine Alkylengruppe, Cycloalkylengruppe, Arylengruppe und Silylengruppe oder Germylengruppe mit einer Kohlenwasserstoffgruppe als Substituent bevorzugt.

**[0078]** M stellt ein Übergangsmetallatom dar, ausgewählt aus der Gruppe 4 des Periodensystems, vorzugsweise Zirconium oder Hafnium.

**[0079]** X und Y stellen jeweils unabhängig ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, Alkylamidgruppe, eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe, sauerstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, stickstoffenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe, phosphorenhaltende Kohlenwasserstoffgruppe, siliciumenthaltende Kohlenwasserstoffgruppe oder schwefelenthaltende Gruppe, die mit M zu verbinden sind. Die Anzahl der Kohlenstoffatome in den vorstehend angegebenen verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen beträgt normalerweise 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12. Unter diesen Gruppen sind ein Wasserstoffatom, Chloratom, eine Methylgruppe, Isobutylgruppe, Phenylgruppe, Dimethylamidgruppe, Diethylamidgruppe und Sulfinatogruppe bevorzugt.

**[0080]** Spezifische Beispiele der erfindungsgemäßen Übergangsmetallverbindung umfassen die folgenden Verbindungen.

- (29) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (30) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (31) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (32) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (33) Dichlor[dimethylsilylen(2-ethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (34) Dichlor[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (35) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (36) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (37) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (38) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (39) Dichlor[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (40) Dichlor[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (41) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (42) Dichlor[ethylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)-(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (43) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-phenyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (44) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (45) Dichlor[ethylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)-(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (46) Dichlor[ethylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (47) Dichlor[ethylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (48) Dichlor[ethylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (49) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-phenyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (50) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (51) Dichlor[ethylen(9-fluorenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (52) Dichlor[ethylen(9-fluorenyl)(2-ethyl-4-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (53) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (54) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-isopropyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (55) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-n-butyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (56) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (57) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-isopropyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium

- (58) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-n-butyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (59) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4,8-trimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (60) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4,6-trimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (61) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4,7-trimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (62) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-6-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (63) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-7-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (64) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-8-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (65) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-6-ethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (66) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-7-ethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (67) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-8-ethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (68) Dichlor[[di(chlormethyl)silylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (69) Dichlor[[di(chlormethyl)silylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (70) Dichlor[dimethylmethylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (71) Dichlor[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (72) Dichlor[dimethylgermylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (73) Dichlor[dimethylgermylen(2,3-medithyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (74) Dichlor[dimethylgermylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (75) Dichlor[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (76) Dichlor[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (77) Dichlor[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2-isopropyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (78) Dichlor[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2-n-butyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (79) Dichlor[dimethylgermylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (80) Dichlor[dimethylgermylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (81) Dichlor[dimethylgermylen(9-fluorenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (82) Dichlor[dimethylgermylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (83) Dichlor[dimethylgermylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (84) Dichlor[dimethylgermylen(9-fluorenyl)(2-n-propyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (85) Dichlor[dimethylsilylen(3-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (86) Dichlor[dimethylsilylen(3-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (87) Dichlor[dimethylgermylen(3-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (88) Dichlor[dimethylgermylen(3-trimethylsilyl-1-cyclopentadienyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (89) Dibrom[dimethylgermylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (90) Dibrom[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (91) Dibrom[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (92) Dibrom[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (93) Diiod[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (94) Diiod[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (95) Diiod[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (96) Diiod[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (97) Diiod[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (98) Diiod[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (99) Diiod[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (100) Dimethyl[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (101) Dihydrid[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (102) Dihydrid[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (103) Dihydrid[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (104) Dihydrid[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (105) Bis(dimethylamid)[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (106) Bis(dimethylamid)[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (107) Bis(dimethylamid)[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (108) Bis(dimethylamid)[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (109) Bisphenoxy[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (110) Bisphenoxy[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (111) Bisphenoxy[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (112) Bisphenoxy[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium
- (113) Bismethansulfinato[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium

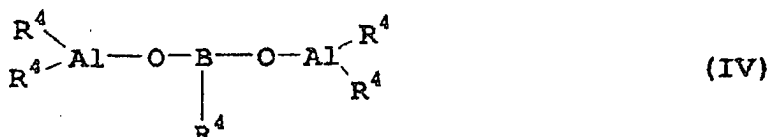
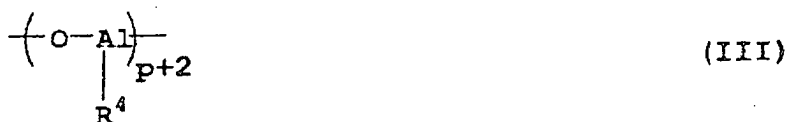
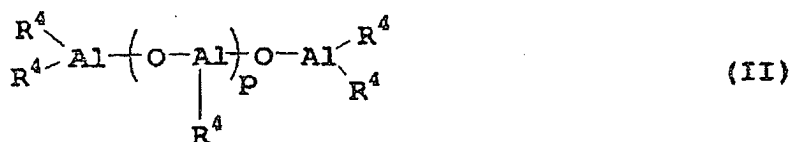
- (114) Bismethansulfonato[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (115) Bismethansulfonato[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (116) Bismethansulfonato[dimethylsilylen(9-fluorenyl)-(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (117) Bistrifluormethansulfonato[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (118) Bistrifluormethansulfonato[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (119) Bistrifluormethansulfonato[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (120) Bistrifluormethansulfonato[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (121) Bis-p-toluolsulfonato[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (122) Bis-p-toluolsulfonato[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (123) Bis-p-toluolsulfonato[dimethylsilylen(2,3-dimethyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (124) Bis-p-toluolsulfonato[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (125) Dichlor[dimethylsilylen(1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (126) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (127) Dichlor[dimethylsilylen(1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (128) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (129) Dibrom[dimethylsilylen(1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (130) Dibrom[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (131) Dibrom[dimethylsilylen(1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (132) Dibrom[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (133) Diiod[dimethylsilylen(1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (134) Diiod[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (135) Diiod[dimethylsilylen(1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (136) Diiod[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (137) Dimethyl[dimethylsilylen(1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (138) Dimethyl[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (139) Dimethyl[dimethylsilylen(1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (140) Dimethyl[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2-ethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (141) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-5,6,7,8-tetrahydro-1-azulenyl)]hafnium  
 (142) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-5,6,7,8-tetrahydro-1-azulenyl)]hafnium  
 (143) Dichlor[dimethylsilylen(2-methyl-1-indenyl)(2,4-dimethyl-4H-5,6,7,8-tetrahydro-1-azulenyl)]hafnium  
 (144) Dichlor[dimethylsilylen(9-fluorenyl)(2,4-dimethyl-4H-5,6,7,8-tetrahydro-1-azulenyl)]hafnium  
 (145) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-chlormethyl-4-methyl-4H-1-azulenyl)]hafnium  
 (146) Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2-methyl-4-chlormethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium

**[0081]** Des weiteren können Verbindungen, die vorstehend beispielhaft angegeben sind, jedoch Titan oder Zirconium statt Hafnium als zentrales Metall M aufweisen, beispielhaft angegeben werden. Diese Verbindungen können in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Übergangsmetallkomponenten können während der ersten Stufe der Polymerisation oder vor Beginn der zweiten Stufe der Polymerisation zusätzlich zugegeben werden.

**[0082]** Bei der vorliegenden Erfindung werden als Co-Katalysatoren vorzugsweise ein oder mehrere Materialien verwendet, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus (1) einer organischen Aluminiumoxyverbindung, (2) einer ionischen Verbindung, die sich mit einer Übergangsmetallkomponente; um diese in ein Kation umzuwandeln, umsetzen kann, (3) einer Lewis-Säure und (4) einer ionenaustauschenden, geschichteten Verbindung mit Ausnahme von Silicat oder einem anorganischen Silicat. Spezifische Beispiele der organischen Aluminiumoxyverbindung (1) umfassen Verbindungen, die durch die folgenden allgemeinen Formeln (II), (III) und (IV) dargestellt sind.

**[0083]** In den verschiedenen allgemeinen Formeln stellt  $R^4$  ein Wasserstoffatom oder einen Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, stärker bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dar. Die Vielzahl von  $R^4$  kann gleich oder verschieden sein. Der Index p stellt eine ganze Zahl von 0 bis 40, vorzugsweise 2 bis 30 dar.





**[0084]** Die durch die allgemeinen Formeln (II) und (III) dargestellten Verbindungen sind jeweils eine Verbindung, die auch Aluminoxan genannt wird, die durch die Umsetzung von einem oder mehreren Trialkylaluminium-Verbindungen mit Wasser erhalten wird. Spezifische Beispiele dieser Verbindung umfassen (a) Methylaluminoxan, Ethylaluminoxan, Propylaluminoxan, Butylaluminoxan und Isobutylaluminoxan, die erhalten werden aus einem Trialkylaluminium und Wasser, (b) Methylethylaluminoxan, Methylbutylaluminoxan und Methylisobutylaluminoxan, die erhalten werden aus zwei Trialkylaluminium-Verbindungen und Wasser usw.. Unter diesen Aluminoxanen bevorzugt sind Methylaluminoxan und Methylisobutylaluminoxan. Eine Vielzahl der vorstehend angegebenen Aluminoxane kann in Kombination verwendet werden. Die vorstehend angegebenen Aluminoxane können vorzugsweise unter verschiedenen bekannten Bedingungen hergestellt werden.

**[0085]** Die durch die allgemeine Formel (IV) dargestellte Verbindung kann durch die Umsetzung von einem oder mehreren Trialkylaluminium-Verbindungen mit einer Alkylborsäure, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (V) mit einem Verhältnis von 10:1 bis 1:1 (Molverhältnis) erhalten werden. In der allgemeinen Formel (V) stellt  $\text{R}^5$  einen Kohlenwasserstoffrest oder eine halogenierte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, dar.



**[0086]** Spezifische Beispiele der Verbindung umfassen die folgenden Umsetzungsprodukte, d.h. (a) 2:1 Umsetzungsprodukt von Trimethylaluminium und Methylborsäure, (b) 2:1 Umsetzungsprodukt von Triisobutylaluminium und Methylborsäure, (c) 1:1:1 Umsetzungsprodukt von Trimethylaluminium, Triisobutylaluminium und Methylborsäure, (d) 2:1 Umsetzungsprodukt von Trimethylaluminium und Ethylborsäure, (e) 2:1 Umsetzungsprodukt von Triethylaluminium und Butylborsäure usw..

**[0087]** Beispiele der ionischen Verbindung (2), die sich mit einer Übergangsmetallkomponente umsetzen kann, um sie in ein Kation umzuwandeln, umfassen eine Verbindung, dargestellt durch die allgemeine Formel (VI).



**[0088]** In der allgemeinen Formel (VI) ist K eine Kationkomponente wie ein Carboniumkation, Tropiliumkation, Ammoniumkation, Oxoniumkation, Sulfoniumkation und Phosphoniumkation. Alternativ können ein Kation eines Metalls, das selbst leicht reduziert werden kann, ein Kation eines organischen Metalls oder dergleichen verwendet werden.

**[0089]** Spezifische Beispiele der vorstehend angegebenen Kationen umfassen Triphenylcarbonium, Diphenylcarbonium, Cycloheptatrienium, Indenium, Triethylammonium, Tripropylammonium, Tributylammonium, N,N-Dimethylanilium, Dipropylammonium, Dicyclohexylammonium, Triphenylphosphonium, Trimethylphosphonium, Tris(dimethylphenyl)phosphonium, Tris(dimethylphenyl)phosphonium, Tris(methylphenyl)phosphonium, Triphenylsulfonium, Triphenylsulfonium, Triphenyloxonium, Triethyloxonium, Pyrilium, Silberion, Goldion, Platinion, Kupferion, Palladium, Quecksilberion, Ferroceniumion usw..

**[0090]** In der vorstehend angegebenen allgemeinen Formel (VI) ist Z eine Anionkomponente, die ein Gegenanion (normalerweise eine Nichtkoordinationskomponente) mit Bezug auf den aus der Übergangsmetallkomponente umgewandelten Kationimpfkristall bildet. Beispiele von Z umfassen organische Borverbindungsanionen, organische Aluminiumverbindungsanionen, organische Galliumverbindungsanionen, organische Arsenverbindungsanionen, organische Antimonverbindungsanionen usw.. Spezifische Beispiele dieser Verbindungen umfassen (a) Tetraphenylbor, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)bor, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]bor, Tetrakis[3,5-di(t-butyl)phenyl]bor, Tetrakis(pentafluorphenyl)bor usw., (b) Tetraphenylaluminium, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)aluminium, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]aluminium, Tetrakis[3,5-di(t-butyl)phenyl]aluminium, Tetrakis(pentafluorphenyl)aluminium usw., (c) Tetraphenylgallium, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)gallium, Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]gallium, Tetrakis[3,5-di(t-butyl)phenyl]gallium, Tetrakis(pentafluorphenyl)gallium usw., (d) Tetraphenylphosphor, Tetrakis(pentafluorphenyl)-phosphor usw., (e) Tetraphenylarsen, Tetrakis(pentafluorphenyl)arsen usw., (f) Tetraphenylantimon, Tetrakis(pentafluorphenyl)antimon usw., und (g) Decaborat, Undecaborat, Carbadodecaborat, Decachlordecaborat usw..

**[0091]** Spezifische Beispiele der Lewissäure (3), insbesondere der Lewissäure, die eine Übergangsmetallkomponente in ein Kation umwandeln kann, umfassen verschiedene organische Borverbindungen, Metallhalogenverbindungen, feste Säuren usw.. Spezifische Beispiele dieser Lewissäuren sind nachstehend angegeben. Mit anderen Worten können (a) organische Borverbindungen wie Triphenylbor, Tris(3,5-difluorphenyl)bor und Tris(pentafluorphenyl)bor, (b) Metallhalogenverbindungen wie Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Aluminiumiodid, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, Magnesiumiodid, Magnesiumbromchlorid, Magnesiumchlorid, Magnesiumbromid, chloriertes Magnesiumhydrid, chloriertes Magnesiumhydroxid, bromiertes Magnesiumhydroxid, chloriertes Magnesiumalkoxid und bromiertes Magnesiumalkoxid, (c) feste Säuren wie Aluminiumoxid und Siliciumdioxidaluminiumoxid usw. beispielhaft angegeben werden.

**[0092]** Die ionenaustauschende geschichtete Verbindung mit der Ausnahme von Silicat (4) ist eine Verbindung mit einer kristallinen Struktur, die Ebenen umfasst, die durch Ionenbindungen gebildet sind, die parallel zueinander durch eine schwache Bindungskraft gestapelt sind und austauschbare Ionen enthalten.

**[0093]** Beispiele der ionenaustauschenden geschichteten Verbindung mit der Ausnahme von Silicat umfassen ionisch kristalline Verbindungen mit einer geschichteten kristallinen Struktur wie einer hexagonal dichtesten Packungsstruktur, Antimonstruktur,  $\text{CdCl}_2$ -Struktur und  $\text{CdI}_2$ -Struktur usw.. Spezifische Beispiele dieser Verbindungen umfassen kristalline saure Salze von polyvalenten Metallen wie  $(\alpha\text{-Zr}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2)$ ,  $(\alpha\text{-Zr}(\text{KPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ ,  $(\alpha\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2)$ ,  $(\alpha\text{-Ti}(\text{HAsO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\alpha\text{-Sn}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\gamma\text{-Zr}(\text{HPO}_4)_2)$ ,  $(\gamma\text{-Ti}(\text{HPO}_4)_2)$  und  $(\gamma\text{-Ti}(\text{NH}_4\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ .

**[0094]** Beispiele des anorganischen Silicats umfassen Ton, Tonmineral, Zeolith, Diatomeenerde usw.. Diese anorganischen Silicate können in der Form eines synthetischen Produkts oder eines natürlichen Produkts verwendet werden.

**[0095]** Spezifische Beispiele von Ton und Tonmineral umfassen Allophane wie Allophan, Kaoline wie Dickit, Nakhilit, Kaolinit und Anoxit, Halloysite wie Methahalloysit und Halloysit, Serpentine wie Chrysotil, Lizardit und Antigorit, Smektite wie Montmorillonit, Zauconit, Beidellit, Nontronit, Saponit und Hectorit, Vermiculite wie Vermiculit, Glimmer wie Illit, Sericit und Glauconit, Attapulgit, Sepiolit, Pigolskit, Ton auf Kaolinitbasis, Gairom-Ton, Hisingerit, Pyrophyllit, Chloritgruppe usw.. Diese Tonmaterialien können eine gemischte Schicht bilden.

**[0096]** Beispiele von künstlich synthetisierten Produkten umfassen synthetischen Glimmer, synthetischen Hectorit, synthetischen Saponit, synthetischen Taeniolit usw..

**[0097]** Unter diesen spezifischen Beispielen sind Kaoline wie Dickit, Nakhilit, Kaolinit und Anoxit, Halloysite wie Methahalloysit und Halloysit, Serpentine wie Chrysotil, Lizardit und Antigorit, Smektite wie Montmorillonit, Zauconit, Beidellit, Nontronit, Saponit und Hectorit, Vermiculite wie Vermiculit, Glimmer wie Illit, Sericit und Glauconit, synthetischer Glimmer, synthetischer Hectorit, synthetischer Saponit und synthetischer Taeniolit, insbesondere Smektite wie Montmorillonit, Zauconit, Beidellit, Nontronit, Saponit und Hectorit, Vermiculite wie Vermiculit, synthetischer Glimmer, synthetischer Hectorit, synthetischer Saponit und synthetischer Taeniolit bevorzugt.

**[0098]** Die ionenaustauschenden, geschichteten Verbindungen mit Ausnahme von Silicat oder anorganischen Silicaten können so wie sie sind verwendet werden, sie werden jedoch vorzugsweise einer Säurebehandlung mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder dergleichen und/oder einer Behandlung mit einem Salz wie  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  unterzo-

gen. Die Behandlung kann durch Mischen der entsprechenden Säure und Base zur Herstellung eines Salzes in dem Umsetzungssystem durchgeführt werden. Des Weiteren kann eine Formensteuerung wie Vermahlen oder Granulieren durchgeführt werden. Um eine Feststoffkatalysatorkomponente mit einer ausgezeichneten Teilchenfluidität zu erhalten, wird vorzugsweise eine Granulierung durchgeführt. Die vorstehend angegebene Komponente wird normalerweise vor der Verwendung dehydratisiert und getrocknet. Als Co-Katalysatorkomponente wird vorzugsweise die ionenaustauschende, geschichtete Verbindung mit Ausnahme von Silicat oder anorganischem Silicat (4) vom Standpunkt der katalytischen Eigenschaften wie der Polymerisationsaktivität verwendet.

**[0099]** Bei der Polymerisation der vorliegenden Erfindung kann als beliebige Komponente, die eine Co-Katalysatorkomponente ist, eine organische Aluminiumverbindung verwendet werden. Eine solche organische Aluminiumverbindung ist eine Verbindung, die dargestellt ist durch  $\text{AlR}_m^1\text{Z}_{3-m}$  (in der  $\text{R}_1$  eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist, Z ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Alkoxygruppe oder Aryloxygruppe ist und m eine Zahl von größer als 0 und nicht größer als 3 ist).

**[0100]** Spezifische Beispiele der organischen Aluminiumverbindung umfassen Trialkylaluminium wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium und Triisobutylaluminium, Halogen oder alkoxyenhaltendes Alkylaluminium wie Diethylaluminiummonochlorid und Diethylaluminiummethoxid und eine wasserstoffhaltende, organische Aluminiumverbindung wie Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid. Neben diesen organischen Aluminiumverbindungen können Aluminoxane wie Methylaluminoxan usw. verwendet werden. Unter diesen organischen Aluminiumverbindungen besonders bevorzugt ist Trialkylaluminium. Diese beliebigen Komponenten können in Kombination von zwei oder mehreren von diesen verwendet werden. Des Weiteren können die vorstehend angegebenen beliebigen Komponenten nach dem Beginn der Polymerisation oder zu einem anderen Zeitpunkt neu zugegeben werden.

**[0101]** Der erfindungsgemäße Katalysator kann durch die katalytische Wirkung einer Übergangsmetallkomponente, einer Co-Katalysatorkomponente und gegebenenfalls einer organischen Aluminiumverbindungskomponente erhalten werden, jedoch ist das katalytische Verfahren nicht spezifisch beschränkt. Diese katalytische Wirkung kann nicht nur während der Herstellung des Katalysators, sondern ebenfalls während der Vorpolymerisation durch Propylen oder während der Polymerisation bewirkt werden.

**[0102]** Ein Polymer wie Polyethylen und Polypropylen oder ein festes anorganisches Oxid wie Siliciumdioxid und Aluminiumoxid kann vorhanden sein oder mit den verschiedenen Katalysatorkomponenten während oder nach der katalytischen Wirkung in Kontakt gebracht werden.

**[0103]** Die katalytische Wirkung kann in einem inerten Gas wie Stickstoff oder in einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol und Xylol bewirkt werden. Als diese Lösungsmittel werden vorzugsweise diejenigen verwendet, die einer Behandlung zum Entfernen von Vergiftungsmaterialien wie Wasser und Schwefelverbindung unterzogen worden sind. Die katalytische Wirkung wird vorzugsweise bei einer Temperatur von  $-20^\circ\text{C}$  bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, insbesondere von Raumtemperatur bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels, bewirkt.

**[0104]** Die Menge der zu verwendenden verschiedenen Katalysatorkomponenten ist nicht spezifisch beschränkt. Jedoch kann in dem Fall, in dem als Co-Katalysatorkomponente eine ionenaustauschende, geschichtete Verbindung mit Ausnahme von Silicat oder anorganischem Silicat verwendet wird, jeweils die Menge der Übergangsmetallkomponente und der organischen Aluminiumverbindung als beliebige Komponente mit 0,0001 bis 10 mMol, vorzugsweise 0,001 bis 5 mMol und 0 bis 10.000 mMol, vorzugsweise 0,01 bis 100 mMol pro g der Co-Katalysatorkomponente bestimmt werden, um gute Ergebnisse mit Bezug auf die Polymerisationsaktivität zu erzielen. Das Atomverhältnis des Übergangsmetalls in der Übergangsmetallkomponente zu Aluminium in der organischen Aluminiumverbindung als beliebiger Komponente wird vorzugsweise in ähnlicher Weise vom Gesichtspunkt der Polymerisationsaktivität auf einen Bereich von 1:0 bis 1.000.000, stärker bevorzugt von 1:0,1 bis 100.000 gesteuert.

**[0105]** Der so erhaltene Katalysator kann vor der Verwendung mit einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol und Xylol gewaschen oder nicht gewaschen werden.

**[0106]** Während des Waschens kann die vorstehend angegebene, organische Aluminiumverbindung, wenn nötig, zusätzlich verwendet werden. Die Menge der hier zu verwendenden, organischen Aluminiumverbindung wird vorzugsweise derart vorbestimmt, dass das Atomverhältnis des Übergangsmetalls in der Übergangsmetallkomponente zu Aluminium in der organischen Aluminiumverbindung 1:0 bis 10.000 beträgt.

**[0107]** Als Katalysator kann auch einer verwendet werden, der durch das vorläufige Polymerisieren eines  $\alpha$ -Olefins wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten, 3-Methyl-1-buten, Vinylcycloalkan und Styrol und dann gegebenenfalls Waschen des Produkts erhalten wird. Die vorläufige Polymerisation kann in einem inerten Gas wie Stickstoff oder in einem inerten Kohlenwasserstofflösungsmittel wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol und Xylol durchgeführt werden.

**[0108]** Die Polymerisationsumsetzung wird bei der vorliegenden Erfindung in Gegenwart oder Abwesenheit eines inerten Kohlenwasserstoffs wie Propan, n-Butan, Isobutan, n-Hexan, n-Heptan, Toluol, Xylol, Cyclohexan und Methylcyclohexan oder einer Flüssigkeit wie einem verflüssigten  $\alpha$ -Olefin durchgeführt. Die Polymerisation wird vorzugsweise in Gegenwart des vorstehend angegebenen, inerten Kohlenwasserstoffs von diesen Materialien durchgeführt. Alternativ kann ein Gemisch der vorstehend angegebenen Verbindungen als Lösungsmittel verwendet werden.

**[0109]** Detaillierter ausgedrückt, wird ein Polymer auf Propylenbasis vorzugsweise in Gegenwart einer Übergangsmetallkomponente und einer Co-Katalysatorkomponente oder in Gegenwart einer Übergangsmetallkomponente, einer Co-Katalysatorkomponente und einer organischen Aluminiumverbindung als beliebige Komponente hergestellt. Die Polymerisationstemperatur, der Polymerisationsdruck und die Polymerisationszeit sind nicht spezifisch beschränkt, jedoch kann die optimale Vorbestimmung unter Berücksichtigung der Produktivität und des Prozesses innerhalb des folgenden Bereichs durchgeführt werden. Detaillierter ausgedrückt, wird die Polymerisationstemperatur normalerweise mit  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $150^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $0^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  vorbestimmt, der Polymerisationsdruck wird mit 0,1 mPa bis 100 MPa, vorzugsweise 0,3 mPa bis 10 MPa, stärker bevorzugt 0,5 mPa bis 4 MPa vorbestimmt und die Polymerisationszeit wird mit 0,1 bis 10 Stunden, vorzugsweise 0,3 bis 7 Stunden, stärker bevorzugt 0,5 bis 6 Stunden vorbestimmt.

**[0110]** Bei der vorliegenden Erfindung ist es notwendig, dass das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  des vorab zu bestimmenden Polymers nicht kleiner als 5.000 bis weniger als 1.000.000, wie vorstehend erwähnt, vorbestimmt wird. Die Einstellung des Molekulargewichts des Polymers kann mittels eines bekannten Verfahrens durchgeführt werden. Detaillierter ausgedrückt, können ein Verfahren, das das Steuern der Polymerisationstemperatur zur Einstellung des Molekulargewichts umfasst, ein Verfahren, das das Steuern der Monomerkonzentration zur Einstellung des Molekulargewichts umfasst, ein Verfahren, das die Verwendung eines Kettenübertragungsmittels zur Steuerung des Molekulargewichts umfasst usw. verwendet werden. Das Kettenübertragungsmittel ist, falls es verwendet wird, vorzugsweise Wasserstoff. Das Molekulargewicht des Polymers kann durch die Struktur des Katalysators gesteuert werden. Insbesondere ist in dem Fall, in dem ein überbrücktes Metallocen verwendet wird, die  $\alpha$ -Positionsstruktur als Spitze der Brückengruppe als Ausgangspunkt wichtig. Im allgemeinen kann in dem Fall, in dem das  $\alpha$ -Positionatom ein Wasserstoffatom ist, die Eliminierung des  $\beta$ -Wasserstoffs aus der wachsenden Polymerkette während der Polymerisation leicht auftreten, was zu der Herstellung eines Polymers mit niedrigem Molekulargewicht führt. Im Gegensatz hierzu kann in dem Fall, in dem ein gewisser Substituent (z.B. Methylgruppe) in der  $\alpha$ -Position vorhanden ist, die Eliminierung des  $\beta$ -Wasserstoffs aus der wachsenden Polymerkette gehemmt werden, was es leicht macht, ein hochmolekulares Polymer herzustellen. Wie vorstehend erwähnt, kann das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis normalerweise bevorzugt als lösungsmittellösliches Beschichtungsmaterial oder als wässriges Dispersionsbeschichtungsmaterial verwendet werden, wenn es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von weniger als 200.000 aufweist, oder es kann als wässriges Dispersionsbeschichtungsmaterial mit besonders guten Eigenschaften verwendet werden, wenn es ein Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  von nicht weniger als 200.000 besitzt.

**[0111]** Wie vorstehend erwähnt, ist es bei der vorliegenden Erfindung notwendig, dass in dem  $^{13}\text{C}$ -NMR Peaks, die von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, die durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, abgeleitet sind, beobachtet werden und unter der Annahme, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die dargestellt ist durch mmmm, 21,8 ppm beträgt, das Verhältnis der Fläche  $S_5$  des Peaks mit seiner Spitze bei 21,8 ppm zu der Gesamtfläche  $S$  der Peaks, die innerhalb eines Bereichs von 19,8 ppm bis 22,2 ppm auftreten, nicht kleiner als 10% bis nicht größer als 60% ist, und unter der Annahme, dass die Fläche eines Peaks mit seiner Spitze bei 21,5 bis 21,6 ppm  $S_6$  ist, die Beziehung  $4 + 2S_5/S_6 > 5$  dadurch erstellt wird, dass die sterische Selektivität der Propylenketteneinheit durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet wird.

**[0112]** Das Verfahren zum Steuern der Stereoselektivität ist nicht spezifisch beschränkt, sondern kann normalerweise ein Verfahren, das das Steuern der Struktur des Katalysators umfasst, ein Verfahren, das das Steuern der Polymerisationsbedingungen umfasst usw. sein. In dem Fall, in dem das Steuern durch die Struktur des Katalysators durchgeführt wird, ist die Struktur der Liganden, die die Übergangsmetallkomponen-

te bilden, wichtig. Insbesondere ist in dem Fall, in dem ein überbrücktes Metallocen verwendet wird, der Substituent an der  $\alpha$ -Position mit der Spitze der Brückengruppe als Ausgangspunkt wichtig. Im allgemeinen kann in dem Fall, in dem ein etwas voluminöser Substituent in der  $\alpha$ -Stellung ist, die Stereoselektivität leicht verbessert werden. Des weiteren hat in dem Fall, in dem ein überbrücktes Metallocen, das Liganden enthält, die einen kondensierten Ring wie eine Indenylgruppe und Azulenylgruppe enthalten, verwendet wird, die Struktur des Substituenten in der 4-Position eine große Wirkung auf die Stereoselektivität. Im allgemeinen kann in dem Fall, in dem ein etwas voluminöser Substituent in der 4-Stellung verwendet wird, die Stereoselektivität leicht verbessert werden. Im Gegensatz hierzu kann durch das Einführen eines sterisch relativ kleinen Substituenten in die 4-Stellung die Stereoselektivität wirksam verringert werden, was es möglich macht, die Verschlechterung der Kristallinität des so hergestellten Polymers zu steuern.

**[0113]** Des weiteren ist es bei der vorliegenden Erfindung notwendig, die Menge der im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten in der Propyleninsertion zu steuern. Beispiele der Faktoren, die die Menge an im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten steuern, umfassen (a) die Struktur des Metallocens, (b) die Art des Co-Katalysators, (c) die Polymerisationstemperatur, (d) den Polymerisationsdruck, (e) die Art und Menge des Kettenübertragungsmittels wie Wasserstoff usw.. Die durch diese Faktoren erzeugte Wirkung auf die Menge an unterschiedlichen Arten von Bindungen variiert mit der Art der verwendeten Verbindung und kann daher nicht eindeutig definiert werden. Im allgemeinen besteht jedoch die Neigung, wenn als Übergangsmetall Hafnium verwendet wird, dass ein Propylenpolymer mit einer relativ großen Menge an im Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten erhalten wird. Des weiteren kann, wenn Hafnium verwendet wird, die 1,3-Insertion leichter stattfinden als die 2,1-Insertion. In dieser Hinsicht ist die Verwendung von Hafnium ebenfalls vorteilhaft.

**[0114]** Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis kann in einem Lösungsmittel gelöst werden. Spezifische Beispiele des Lösungsmittels umfassen Kohlenwasserstoffe wie n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Decan, Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, Methylcyclohexan und Dimethylcyclohexan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol und polare Lösungsmittel wie n-Butylacetat, Methylisobutylketon, Tetrahydrofuran, Cyclohexanon und Dimethylsulfoxid. Unter diesen Lösungsmitteln bevorzugt sind Kohlenwasserstoffe.

**[0115]** Die Löslichkeit des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis ist im Vergleich zu dem gewöhnlichen Modifikationsprodukt des isotaktischen Polypropylens mit hoher Stereoregularität sehr ausgezeichnet und weist einen unlöslichen Gehalt von nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polymers, wie in einem siedenden Heptan (98°C) in einer Konzentration von 10 Gew.-% gelöst, auf. Stärker bevorzugt ist der unlösliche Gehalt nicht höher als 0,1 Gew.-%, noch stärker bevorzugt liegt er unterhalb der Nachweisgrenze des unlöslichen Gehalts. Des weiteren weist das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis vorzugsweise das gleiche Niveau an Löslichkeit auf, wie vorstehend erwähnt, auch wie in Toluol bei Raumtemperatur (25°C) in einer Konzentration von 10 Gew.-% gelöst.

**[0116]** Das Verfahren zum Messen der Löslichkeit eines Polymers auf Propylenbasis in Heptan bei 98°C und in Toluol bei 25°C ist bei der vorliegenden Erfindung wie folgt.

**[0117]** Das Polymer auf Propylenbasis wird in einen trennbaren Kolben mit einem Rührer in einer Konzentration von 10 Gew.-% in dem Lösungsmittel (Heptan oder Toluol) beschickt. Das Gemisch wird dann auf eine externe Temperatur von 110°C für Heptan oder 120°C für Toluol erhitzt, um das Lösen zu bewirken. Wenn die innere Temperatur der Lösung konstant wird, dauert das Rühren zwei Stunden. Bei Lösen in Heptan wird die Lösung sofort durch ein SUS Metallsieb (?) #400 bei einer Temperatur von 98°C während des Siedens gefiltert. Bei Lösen in Toluol wird sich die Lösung auf 25°C kühlen gelassen, 1 Stunde stehen gelassen und dann durch ein SUS Metallsieb #400 gefiltert. Der auf dem Metallsieb verbleibende Inhalt wird als unlöslicher Inhalt definiert, während der Inhalt, der durch das Metallsieb als Lösung hindurchgetreten ist, als löslicher Inhalt definiert wird. Der Inhalt wird jeweils bei 80°C und 1 mm Hg oder weniger in einem Vakuumtrockner 4 Stunden getrocknet. Das Gewicht des Inhalts wird dann jeweils gemessen, um den Anteil des unlöslichen Inhalts zu berechnen.

**[0118]** Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis besitzt keinen Schmelzpunkt. Deshalb weist das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis eine sehr hohe Löslichkeit wie vorstehend angegeben auf. Der Schmelzpunkt wird unter Verwendung eines Wärmeeanalyse-systems vom Typ TA2000, das von Du Pont Inc. hergestellt wird, wie folgt gemessen.

**[0119]** Die Probe (etwa 5 bis 10 mg) wird bei 200°C 5 Minuten geschmolzen, auf 20°C mit einer Rate von 10°C/Min. abgekühlt, wo es 5 Minuten gehalten wird und dann auf 200°C mit einer Rate von 10°C/Min. erhitzt,

um eine Schmelzkurve zu erhalten, von der die Temperatur der Spitze des endothermischen Hauptpeaks bei dem letzten Temperaturerhöhungsschritt dann als Schmelzpunkt bestimmt wird.

**[0120]** Der Ausdruck "weist keinen Schmelzpunkt auf", wie bei der vorliegenden Erfindung verwendet, soll angeben, dass es keine Schmelzpunktpeaks gibt. Eine DSC-Kurve, die anscheinend zum Schmelzpunktpeak analog ist, wird gelegentlich aufgrund der Änderung der Grundlinie usw. erhalten. In diesem Fall wird die Gegenwart oder Abwesenheit von entsprechenden Kristallisationspeaks bei dem vorstehend angegebenen Temperaturabsenkungsschritt verwendet, um zu beurteilen, ob die DSC-Kurve ein Schmelzpunktpeak ist. Mit anderen Worten wird erachtet, wenn keine entsprechenden Kristallisationspeaks erkannt werden, dass es keine Schmelzpunktpeaks gibt.

**[0121]** Das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis ist wie vorstehend angegeben in einem Lösungsmittel löslich und kann daher auf ein geformtes Polymer auf Olefinbasis (Basismaterial) mit Kristallinität aufgebracht werden. Beispiele des als Basismaterial zu verwendenden Polymers auf Olefinbasis umfassen Polymere auf Olefinbasis wie Hochdruckpolyethylen, Niederdruck-Mitteldruck-Polyethylen, Polypropylen, Poly-4-methyl-1-penten, Poly-1-buten und Polystyrol, Olefinopolymere wie Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymer und Propylen-Buten-Copolymer usw.. Unter diesen Olefin-Copolymeren sind Polymere auf Propylenbasis bevorzugt.

**[0122]** Die durch Aufbringen des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis auf ein Basismaterial gebildete Beschichtungsschicht weist eine gute Haftung an Polymer auf Olefinbasis auf, das ein Basismaterial ist. Dementsprechend kann das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis als Klebemittelharz für das vorstehend angegebene Polymer auf Olefinbasis verwendet werden. Um eine gute Haftung zu erhalten, folgt auf das Beschichten vorzugsweise ein Erhitzen. Die Erhitzungstemperatur ist nicht spezifisch beschränkt, sondern beträgt vorzugsweise 50°C bis 150°C, stärker bevorzugt 60°C bis 130°C unter Berücksichtigung der praktischen Durchführbarkeit. Das Beschichtungsverfahren ist nicht besonders beschränkt. Jedes bekannte Verfahren wie das Sprühbeschichtungsverfahren, das Walzenbeschichtungsverfahren und das Bürstenbeschichtungsverfahren kann verwendet werden.

**[0123]** Des weiteren ist das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis in einem Lösungsmittel löslich und kann so verwendet werden, um die Pfpfocopolymerisation von polaren Monomeren in einem Lösungsmittel zu bewirken, um ein pfpfmodifiziertes Polymer auf Propylenbasis herzustellen. Spezifische Beispiele der bei der Pfpfmodifikation zu verwendenden Monomere umfassen Monoolefindicarbonsäuren und deren Anhydride und Monoalkylester von Monoolefindicarbonsäuren. Spezifische Beispiele der vorstehend angegebenen Monoolefindicarbonsäuren umfassen Maleinsäure, Chlormaleinsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Glutaconsäure, zweifachsaures 3-Methyl-2-penten, zweifachsaures 2-Methyl-2-penten, zweifachsaures 2-Hexen usw.. Unter diesem Monoolefindicarbonsäuren ist Maleinsäure bevorzugt. Des weiteren können Anhydride dieser Monoolefindicarbonsäuren und Verbindungen, die durch Verestern einer dieser Carboxylgruppen in diesen Monoolefindicarbonsäuren durch Alkylalkohol erhalten werden, d.h. Monoalkylester von Monoolefindicarbonsäuren beispielhaft als bei der Pfpfmodifikation zu verwendende Monomere angegeben werden.

**[0124]** Das so erhaltene, pfpfmodifizierte Polymer auf Propylenbasis ist ebenfalls in einem Lösungsmittel löslich und kann deshalb auf ein geformtes Polymer auf Olefinbasis (Basismaterial) mit einer Kristallinität aufgebracht werden. Die durch die Aufbringung gebildete Beschichtungsschicht weist eine gute Haftung an einem Basismaterial auf. Beispiele des Polymers auf Olefinbasis umfassen Polymere auf Olefinbasis wie Hochdruckpolyethylen, Niederdruck-Mitteldruck-Polyethylen, Polypropylen, Poly-4-methyl-1-penten, Poly-1-buten und Polystyrol, Olefinopolymere wie Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymer und Propylen-Buten-Copolymer usw.. Unter diesen Olefinopolymeren bevorzugt sind Polymere auf Propylenbasis. Das pfpfmodifizierte Polymer auf Propylenbasis kann bei der Oberflächenbehandlung des geformten Produkts aus Polypropylen und synthetischem Kautschuk, des geformten Produkts aus Polyamidharz, ungesättigtem Polyesterharz, Polybutylenterephthalatharz, Polycarbonatharz usw., z.B. Kraftfahrzeugstoßfängern und Stahlplatten und Stahlplatten für die elektrolytische Abscheidung, verwendet werden. Des weiteren kann das pfpfmodifizierte Polymer auf Propylenbasis auf eine Oberfläche aufgebracht werden, die mit einer Beschichtungsverbindung beschichtet ist, die hauptsächlich aus einem Polyurethanharz, einem aliphatischen, säuremodifizierten Polyesterharz, einem ölfreien Polyesterharz, einem Melaminharz, einem Epoxyharz usw., einem Grundiermittel, einem Klebemittel usw. besteht, um die Haftung einer Beschichtungsverbindung usw. daran zu verbessern und um eine Beschichtungsschicht zu bilden, die eine ausgezeichnete Schärfe, eine Schlagfestigkeit bei niedriger Temperatur usw. aufweist.

**[0125]** Eine Beschichtungsverbindung kann auf die Oberfläche eines geformten Produkts aufgebracht wer-

den, auf die ein modifiziertes Polymer auf Propylenbasis, das durch Pfropfmodifikation des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis mit einem polaren Monomer erhalten wurde, beschichtet worden ist, um eine Beschichtungsschicht mittels eines Verfahrens wie dem elektrostatischen Beschichten, Sprühbeschichten und Bürstenbeschichten zu bilden.

**[0126]** Das Aufbilden der Beschichtungsverbindung kann mittels eines Verfahrens durchgeführt werden, das eine Grundierung gefolgt von einer Deckbeschichtung umfasst. Die so gebildete Beschichtungsschicht kann durch ein übliches Verfahren gehärtet werden, das das Erhitzen mittels eines Nichromdrahts, Infrarotstrahlen, Hochfrequenzwellen oder dergleichen umfasst, um ein geformtes Produkt mit einer gewünschten, darauf ausgebildeten Beschichtungsschicht zu erhalten. Das Verfahren zum Härten der Beschichtungsschicht wird ordnungsgemäß in Abhängigkeit von dem Material und der Gestalt des geformten Produkts, den Eigenschaften der verwendeten Beschichtungsverbindung usw. ausgewählt.

**[0127]** Das modifizierte Polymer auf Propylenbasis, das durch Pfropfmodifikation des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis mit einem polaren Monomer erhalten wird, kann von seinen Charakteristiken der ausgezeichneten Haftung, Abschälfestigkeit und Wasserbeständigkeit Gebrauch machen, um in einem großen Bereich von Zwecken neben der vorstehend angegebenen Grundierung für ein geformtes Produkt Anwendung zu finden. Das modifizierte Polymer auf Propylenbasis kann auch als Zusatz für ein Klebemittel oder eine Beschichtungsverbindung, ein Tintenbindemittel usw. verwendet werden.

**[0128]** Wie vorstehend erwähnt, kann das erfindungsgemäße Polymer auf Propylenbasis in der Form einer wässrigen Dispersion, die ein oberflächenaktives Mittel und Wasser enthält, vorliegen. Das oberflächenaktive Mittel enthält vorzugsweise mindestens zwei nichtionische, oberflächenaktive Mittel. Mit anderen Worten werden zwei nichtionische, oberflächenaktive Mittel mit unterschiedlichen HLB-Werten in Kombination vom Standpunkt des Teilchendurchmessers der dispergierten Teilchen in der erhaltenen wässrigen Dispersion und der Wasserbeständigkeit der Beschichtungsschicht verwendet. Beispiele der nichtionischen, oberflächenaktiven Mittel umfassen Polyoxyethylenalkylether, Polyoxyethylenalkylphenylether, Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitolfettsäureester, Polyoxyethylen-Polyoxypropylen-Blockpolymer, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyalkylenalkylether, Glycerinfettsäureester, Polyoxyethylenalkylamin, Alkylalkanolamid usw..

**[0129]** Für die Bildung der wässrigen Dispersion kann jedes der anionischen, oberflächenaktiven Mittel, kationischen, oberflächenaktiven Mittel und amphoteren, oberflächenaktiven Mittel neben den nichtionischen, oberflächenaktiven Mitteln verwendet werden. Vom Standpunkt des Teilchendurchmessers der dispergierten Teilchen in der erhaltenen wässrigen Dispersion und der Wasserbeständigkeit der Beschichtungsschicht werden anionische, oberflächenaktive Mittel bevorzugt verwendet. Beispiele der anionischen oberflächenaktiven Mittel umfassen Fettsäuresalze, Alkylschwefelsäureester, Polyoxyethylenalkyletherschwefelsäureester, Natriumalkylbenzolsulfonat, Natriumalkylnaphthalinsulfonat, Alkylsulfosuccinate, Alkyldiphenyletherdisulfonate, Alkylphosphonate, Naphthalinsulfonsäure-Formalin-Kondensat usw..

**[0130]** Die Kombination von zwei oder mehr nichtionischen, oberflächenaktiven Mitteln wird vorzugsweise durch Wählen von mindestens jeweils einem von (b1) nichtionischen, oberflächenaktiven Mitteln mit einem H.L.B. von nicht kleiner als 13,5 bis nicht größer als 14,5 und (b2) nichtionischen, oberflächenaktiven Mitteln mit einem H.L.B. von nicht kleiner als 16,0 bis nicht größer als 17,0 durchgeführt. Das Mischverhältnis von (b1)/(b2) der zwei oder mehr nichtionischen, oberflächenaktiven Mittel beträgt vorzugsweise 1/9 bis 9/1 insbesondere vom Gesichtspunkt des Teilchendurchmessers der dispergierten Teilchen in der erhaltenen wässrigen Dispersion und der Wasserbeständigkeit der Beschichtungsschicht.

**[0131]** Beispiele des nichtionischen, oberflächenaktiven Mittels (b1) mit einer oberflächenaktiven Mittelkomponente mit einem H.L.B. von nicht kleiner als 13,5 bis nicht größer als 14,5 umfassen eines oder ein Gemisch von zwei, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyethylencetylother, Polyoxyethylenstearylother und Polyoxyethylennonylphenylether mit einem H.L.B. von nicht kleiner als 13,5 bis nicht größer als 14,5. Insbesondere ist eines oder ein Gemisch von zwei oder mehr, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyoxyethylencetylother (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 10 bis 14 Mol), Polyoxyethylenstearylother (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 11 bis 14 Mol) und Polyoxyethylennonylphenylether (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 10 bis 14 Mol) bevorzugt. Stärker bevorzugt wird Polyoxyethylencetylother (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 10 bis 14 Mol) verwendet.

**[0132]** Beispiele des nichtionischen, oberflächenaktiven Mittels (b2) mit einer oberflächenaktiven Mittelkomponente mit einem H.L.B. von nicht kleiner als 16,0 bis nicht größer als 17,0 umfassen eines oder ein Gemisch

von zwei, ausgewählt aus Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylenoleylether und Polyoxyethylenpropylenalkylether. Insbesondere wird eines oder ein Gemisch von zwei oder mehr, ausgewählt aus Polyoxyethylenlaurylether (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 18 bis 22 Mol), Polyoxyethylenoleylether (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 33 bis 39 Mol) und Polyoxyethylenpropylenalkylether (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 12 bis 19 Mol; Molanzahl des zugegebenen Propylenoxids: 1 bis 5 Mol) bevorzugt. Stärker bevorzugt wird Polyoxyethylenlaurylether (Molanzahl des zugegebenen Ethylenoxids: 18 bis 22 Mol) verwendet.

**[0133]** Als Berechnungsgleichung des H.L.B. der oberflächenaktiven Mittelkomponente wird das Griffinsche H.L.B. 1-Verfahren verwendet.

(1) Fall des mehrwertigen Alkoholfettsäureesters

H.L.B. Wert =  $20(1 - S/A)$

S: Esterverseifungswert  
A: Neutralisierungswert der Fettsäure

(2) Fall des Tallöls, gewöhnlichen Kolophoniums, Bienenwaxes, mehrwertigen Laurinalkoholderivats

H.L.B. Wert =  $(E + P)/5$

E: % Oxyethylengehalt  
P: % Gehalt an mehrwertigem Alkohol

(3) Fall, bei dem die hydrophile Gruppe nur eine Oxyethylengruppe ist

H.L.B. Wert =  $E/5$

**[0134]** Das Mischverhältnis (b1/b2) des nichtionischen, oberflächenaktiven Mittels (b1) zum nichtionischen, oberflächenaktiven Mittels (b2) beträgt vorzugsweise 1/9 zu 9/1, stärker bevorzugt 3/7 bis 7/3. Wenn das Mischverhältnis unter 1/9 abfällt, ist die Wasserbeständigkeit der Beschichtungsschicht etwas schlecht. Wenn das Mischverhältnis 9/1 übersteigt, enthält die sich ergebende, wässrige Dispersion dispergierte Teilchen mit einem relativ großen Durchmesser, die die Dispersionsstabilität etwas verschlechtern können.

**[0135]** Während der Bildung der wässrigen Dispersion kann ein basisches Material in die wässrige Dispersion eingebracht werden. Das Einbringen des basischen Materials in die wässrige Dispersion ermöglicht es, die Dispersionsstabilität des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis zu verbessern. Beispiele des basischen Materials umfassen anorganische Basen, Ammoniak und Amine. Unter diesen basischen Materialien sind Amine bevorzugt. Beispiele der anorganischen Basen umfassen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Ammoniumcarbonat. Beispiele von Ammoniak und Aminen umfassen Alkylamine wie Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, Propylamin, Butylamin, Hexylamin und Octylamin, Alkanolamine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Propanolamin, N-Methyldiethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-methyl-1-propanol und 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol, Morpholin usw.. Unter diesen Verbindungen ist 2-Amino-2-methyl-1-propanol bevorzugt.

**[0136]** Die wässrige Dispersion umfasst ein oberflächenaktives Mittel, das zwei oder mehr der vorstehend angegebenen nichtionischen, oberflächenaktiven Mittel und Wasser in einer Menge von 1 bis 100 Gewichtsteilen, vorzugsweise 51 bis 100 Gewichtsteilen bzw. 100 bis 1.000 Gewichtsteilen, vorzugsweise 200 bis 800 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile des erfindungsgemäßen Polymers auf Propylenbasis, enthält. In dem Fall, in dem ein basisches Material verwendet wird, um die Dispersionsstabilität des Polymers auf Propylenbasis zu verbessern, wird das basische Material in einer Menge von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polymers auf Propylenbasis, verwendet.

**[0137]** Wenn die Menge der oberflächenaktiven Mittelkomponente, die zwei oder mehr nichtionische, oberflächenaktive Mittel enthält unter 1 Gewichtsteil abfällt, enthält die sich ergebende wässrige Dispersion dispergierte Teilchen mit einem großen Durchmesser, die die Dispersionsstabilität verschlechtern. Wenn die Menge der oberflächenaktiven Mittelkomponente, die zwei oder mehr nichtionische, oberflächenaktive Mittel enthält, 100 Gewichtsteile übersteigt, weist die Beschichtungsschicht eine schlechte Wasserbeständigkeit auf. Wenn



die Menge der basischen Materialkomponente unter 0,01 Gewichtsteile abfällt, wird die Wirkung des Verbesserns der Dispersionsstabilität ungenügend. Wenn die Menge der basischen Materialkomponente 10 Gewichtsteile übersteigt, erreicht die Wirkung des Verbesserns der Dispersionsstabilität eine Sättigung, die Verbesserung der Dispersionsstabilität kann nicht erwartet werden, selbst wenn dieser Wert über diesem Wert liegt. Wenn der Gehalt an Wasser unter 100 Gewichtsteile abfällt, weist die sich ergebende wässrige Dispersion eine zu hohe Feststoffgehaltkonzentration und folglich eine unzureichende Dispersionsstabilität auf. Wenn der Gehalt an Wasser 1.000 Gewichtsteile übersteigt, weist die sich ergebende wässrige Dispersion eine zu geringe wirksame Komponentenkonzentration auf und ist praktisch nachteilig.

**[0138]** Eine solche wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis kann durch Dispergieren des vorstehend angegebenen Polymers auf Propylenbasis in einem wässrigen Lösungsmittel, das ein basisches Material, das gegebenenfalls verwendet wird, hergestellt werden. Das Dispersionsverfahren ist nicht besonders beschränkt. Beispielsweise können irgendein Vermahlverfahren, das das Verbringen eines Polypropylens in Wasser mit einem oberflächenaktiven Mittel und Wasser zur Bewirkung der Dispersion umfasst, ein Verfahren, das das Mischen eines in einem organischen Lösungsmittel gelösten Polypropylens mit einem oberflächenaktiven Mittel und Wasser und dann Entfernen des organischen Lösungsmittels aus dem Gemisch umfasst, ein Homomischverfahren, das die Dispersion unter Verwendung eines Homomischers umfasst, ein Verfahren, das die Verwendung eines Mischers zum Emulgieren durch innere Scherkraft umfasst, ein Phaseninversionsverfahren usw. verwendet werden. Diese Verfahren werden in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften des zu dispergierenden Polypropylens usw. ausgewählt. Insbesondere wird das Verfahren, das die Verwendung eines Mischers zum Emulgieren durch innere Scherkraft umfasst, vorzugsweise verwendet, da es ein Polypropylen feiner dispergieren kann, um dessen Dispersionsstabilität zu verbessern.

**[0139]** Da der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen in der wässrigen Dispersion auf Polypropylenbasis nicht größer als 0,5 µm ist, weist die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis eine ausgezeichnete Glätte und eine ausgezeichnete Haftung an Polyolefinbasismaterial auf. Die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis wird der Schichttrennung schwieriger unterzogen, um die Lagerstabilität vorteilhafterweise weiter zu verbessern. Die untere Grenze des durchschnittlichen Teilchendurchmessers ist nicht spezifisch beschränkt, ist jedoch normalerweise nicht kleiner als 0,05 µm.

**[0140]** Die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis kann ein anderes hydrophiles, organisches Lösungsmittel als Wasser darin eingebracht enthalten, um die Trocknungsgeschwindigkeit zu erhöhen oder eine Oberfläche mit einem guten fertiggearbeiteten Aussehen zu liefern. Beispiele des hydrophilen organischen Lösungsmittels umfassen Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ketone wie Aceton und Methylethylketon, Glycole wie Ethylenglycol und Propylenglycol, Ether davon usw..

**[0141]** Des weiteren kann die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis andere wässrige Harze wie wässriges Acrylharz, wässriges Urethanharz, wässriges Epoxyharz, wässriges Alkydharz, wässriges Phenolharz, wässriges Aminoharz, wässriges Polybutadienharz und wässriges Siliconharz darin, wenn notwendig, dispergiert umfassen. Abgesehen von diesen Verbindungen können verschiedene Stabilisatoren wie ein Verdickungsmittel, ein Schaumverhütungsmittel, ein Oxidationshemmer, ein Witterungsstabilisator und ein Wärmestabilisator, Färbemittel wie Titanoxid und organisches Pigment, elektrisch leitende Mittel wie Russ und Ferrit und verschiedene Zusätze wie ein Konservierungsmittel, ein Antischimmelbildungsmittel und ein Rostschutzmittel in die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis eingebracht werden. Des weiteren kann die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis eine kleine Menge eines darin eingebrachten, organischen Lösungsmittels enthalten, um die Benetzungseigenschaften mit Bezug auf das zu beschichtende Basismaterial zu verbessern.

**[0142]** Beispiele des Verdickungsmittels umfassen Verdickungsmittel auf der Basis von Alginsäure wie Ammoniumalginat und Natriumalginat, Verdickungsmittel auf Mineralbasis wie Bentonitton, Verdickungsmittel auf der Basis von Acrylsäure wie Natriumpolyacrylat, Ammoniumpolyacrylat, Acrylemulsionscopolymer und überbrücktes Acrylemulsionscopolymer, Faserderivate wie Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Hydroxyethylcellulose usw..

**[0143]** Beispiele des Schaumverhütungsmittels umfassen Pflanzenöle wie Rizinusöl, Sojabohnenöl und Leinsamenöl, Mineralöle wie Spindelöl und flüssiges Paraffin, Fettsäuren wie Stearinsäure und Oleinsäure, Alkohole wie Oleylalkohol, Polyoxyalkylenglycol und Octylalkohol, Fettsäureester wie Ethylenglycoldistearat und Polyoxyethylensorbitanmonolaurat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat und Natriumoctylphosphat, Amide wie Polyoxyalkylenamid, Metallseifen wie Aluminiumstearat, Kaliumoleat und Calciumstearat, Silicone wie Dimethylsilicon und mit Polyether modifiziertes Silicon, Amine wie Dimethylamin und Polyoxypropylenal-

kylamin usw..

**[0144]** Beispiele des Stabilisators umfassen phenolische Stabilisatoren wie 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol, Tetraakis[methylen(3,5-di-4-hydroxyhydrocinnamat)]methan, Metaoctadecyl-3-(4-hydroxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)propionat, 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-*t*-butylphenol), 4,4'-Butylidenbis(3-methyl-6-*t*-butylphenol), 2,2-Thi-bis(4-methyl-6-*t*-butylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-*t*-4-hydroxybenzyl)benzol und 1,3,5-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-*t*-butylphenol)butan, Stabilisatoren auf Schwefelbasis wie Dilaurylthiodipropionat und Distearylthiodipropionat, Stabilisatoren auf Phosphorbasis wie Tridecylphosphit und Trinonylphenylphosphit usw.. Beispiele von Ultraviolettabsorbern, die hier verwendet werden können, umfassen 2-Hydroxy-4-octoxybenzophenon, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, Paraoctylphenylsalicylat usw..

**[0145]** Eine solche Dispersion auf Polypropylenbasis kann als Grundierung verwendet werden, die dazu bestimmt ist, auf die Oberfläche eines geformten Produkts aus einem  $\alpha$ -Olefin(co)polymer oder anderen Polymeren als Hauptbasismaterialkomponente aufgebracht zu werden, um dessen Beschichtbarkeit wie die Haftung von Tinte und der Beschichtungsverbindung an der Oberfläche des geformten Produkts und dessen Wasserbeständigkeit und Beständigkeit gegen Benzin zu verbessern. Insbesondere kann die vorstehend angegebene, wässrige Dispersion auf Polyolefinbasis vorzugsweise für geformte Produkte aus einem  $\alpha$ -Olefinpolymer wie Hochdruckpolyethylen, Mitteldruck-Niederdruck-Polyethylen, Polypropylen, Poly-4-methyl-1-penten, Poly-1-buten und Polystyrol, einem  $\alpha$ -Olefin-Copolymer wie Ethylen-Propylen-Copolymer, Ethylen-Buten-Copolymer und Propylen-Buten-Copolymer oder dergleichen verwendet werden.

**[0146]** Das geformte Produkt, auf das die vorstehend angegebene, wässrige Dispersion auf Polyolefinbasis aufgebracht werden kann, kann durch das Bilden der vorstehend angegebenen verschiedenen Polymere durch irgendwelche bekannten Formverfahren, wie Spritzgießen, Druckgießen, Hohlgießen, Extrudieren und Drehtischformen erhalten werden.

**[0147]** Als Verfahren zum Aufbringen der wässrigen Lösung auf Polypropylenbasis auf die Oberfläche des geformten Produkts wird vorzugsweise ein Sprühbeschichtungsverfahren verwendet. Beispielsweise kann die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis auf die Oberfläche des geformten Produkts unter Verwendung einer Sprühpistole aufgesprüht werden. Das Aufbringen der wässrigen Dispersion auf Polypropylenbasis auf das geformte Produkt kann bei üblichen Temperaturen durchgeführt werden. Das so beschichtete, geformte Produkt kann einem ordnungsgemäßen Trocknen wie natürlichem Trocknen und Zwangstrocknen durch Erhitzen unterzogen werden, um eine Beschichtungsschicht zu bilden.

**[0148]** Wie vorstehend angegeben, kann die Oberfläche des geformten Produkts, auf die die wässrige Dispersion aufgebracht und getrocknet worden ist, mit einer Beschichtungsverbindung mittels eines Verfahrens wie dem elektrostatischen Beschichten, dem Sprühbeschichten und dem Bürstenbeschichten beschichtet werden. Das Aufbringen der Beschichtungsverbindung kann mittels eines Verfahrens, das das Grundieren, gefolgt von der endgültigen Beschichtung, umfasst, durchgeführt werden. Nach dem Aufbringen der Beschichtungsverbindung wird die Beschichtungsschicht dann mittels eines üblichen Verfahrens, das das Erhitzen mittels eines Heizdrahts, Infrarotstrahlen, Hochfrequenzwellen oder dergleichen umfasst, gehärtet, um ein geformtes Produkt mit einer auf dessen Oberfläche ausgebildeten, gewünschten Beschichtungsschicht zu erhalten. Das Verfahren des Härtens der Beschichtungsschicht kann ordnungsgemäß in Abhängigkeit von dem Material und der Gestalt des geformten Produkts, den Eigenschaften der Beschichtungsverbindung usw. ausgewählt werden.

**[0149]** Des Weiteren kann die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis von ihren Charakteristiken der ausgezeichneten Haftung, Abschälbeständigkeit und Wasserbeständigkeit Gebrauch machen, um in einem großen Bereich von Anwendungszwecken abgesehen von dem vorstehend angegebenen Grundierungsmittel Anwendung zu finden. Die wässrige Dispersion auf Polypropylenbasis kann als Tinte, Beschichtungsverbindung oder Klebmittelharz für verschiedene geformte Produkte, Folien und Platten aus einem Polyolefin als Basismaterial verwendet werden.

#### Beispiel

**[0150]** Die vorliegende Erfindung wird weiter in den nachfolgenden Beispielen beschrieben, jedoch ist die vorliegende Erfindung nicht darauf beschränkt, insoweit sie nicht von deren Umfang abweichen.

**[0151]** Die Messung des Molekulargewichts des Propylenpolymers wurde gemäß dem hier beschriebenen Verfahren durchgeführt.

**[0152]** Der Schmelzpunkt des Propylenpolymers wird unter Verwendung eines Wärmeanalyzesystems Typ TA2000, hergestellt von Du Pont Inc., auf die folgende Weise gemessen. Die Probe (etwa 5 bis 10 mg) wurde bei 200°C 3 Minuten geschmolzen, auf 30°C mit einer Rate von 10°C/Min. abgekühlt und dann auf 200°C mit einer Rate von 10°C/Min. erhitzt, um eine Schmelzkurve zu erhalten, aus der die Temperatur der Spitze des endothermischen Hauptpeaks bei dem letzten Temperaturerhöhungsschritt dann als Schmelzpunkt bestimmt wurde.

**[0153]** Die Messung der Löslichkeit des Propylenpolymers in 98°C Heptan und 25°C Toluol wurde gemäß dem hier beschriebenen Verfahren durchgeführt.

**[0154]** Der Zwischenschichthaftungstest wurde gemäß dem Schachbretttestverfahren durchgeführt, das in JIS K5400 definiert ist. Ein Prüfling mit einem darauf ausgebildeten Schachbrettmuster wurde hergestellt. Ein von NICHIBAN CO., LTD. hergestelltes Cellophanband wurde an dem Schachbrettmuster auf dem Prüfling zum Anhaften gebracht. Das Cellophanband wurde dann schnell unter einem rechten Winkel abgezogen und abgeschält. Die Anzahl der Karos, die von 100 Karos nicht abgeschält wurden, wurde dann gezählt, um einen Haftungsindex zu ergeben.

**[0155]** Des Weiteren wurden in den nachfolgenden Beispielen der Katalysatorsyntheseschritt und der Polymerisationsschritt beide in einer Atmosphäre aus gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Das Lösungsmittel wurde durch ein Molekularsieb (MS-4A) dehydratisiert und dann vor der Verwendung einem Perlen und einer Entlüftung mit gereinigtem Stickstoff unterzogen.

#### Beispiel 1

(i) Synthese von Dichlor[dimethylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)]hafnium

##### (i)-1 Synthese der Liganden

**[0156]** 2-Methylazulen (4,01 g) wurde in Tetrahydrofuran (56 ml) gelöst und dann in einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Bei der gleichen Temperatur wurden der Lösung dann 24,8 ml einer Diethyletherlösung (1,14 Mol/l) von Methyllithium tropfenweise zugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch dann zwei Stunden außerhalb des Eisbads gerührt. Diese Lösung wurde dann langsam tropfenweise einer Tetrahydrofuranlösung (140 ml) von Dimethylsilyldichlorid (34,0 ml, 0,280 Mol) zugegeben, die über einem Eisbad auf 0°C abgekühlt worden war. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch dann 3 Stunden außerhalb des Eisbads gerührt. Danach wurden das Lösungsmittel und das nichtumgesetzte Dimethylsilyldichlorid unter verringertem Druck abdestilliert. Dem Rückstand wurde dann Tetrahydrofuran (80 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf 0°C abgekühlt. Dem Gemisch wurde dann allmählich tropfenweise Cyclopentadienylnatrium (2,1 Mol/l, 26,9 ml, 56,5 mMol) zugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch dann 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung des Rührens wurde der Lösung dann Wasser zugegeben. Der Lösung wurde dann Diethylether zugegeben, um die gewünschte Verbindung zu extrahieren. Die so extrahierte Lösung wurde über Magnesiumsulfat dehydratisiert, und dann getrocknet, um ein ungereinigtes Produkt des gewünschten Liganden zu erhalten. Das ungereinigte Produkt wurde dann mittels Kieselsäuregelchromatographie mit n-Hexan als Eluierungsmittel gereinigt, um den gewünschten Liganden (6,29 g) in einer Ausbeute von 79% zu erhalten.

##### (i)-2 Synthese des Komplexes

**[0157]** Der in (i)-1 erhaltene Ligand (6,29 g) wurde in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst und dann über einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Bei der gleichen Temperatur wurde der Lösung dann langsam tropfenweise eine n-Hexanlösung (1,56 Mol/l, 28,4 ml) von n-Butyllithium zugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde das Gemisch dann 3 Stunden außerhalb des Eisbads gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann unter verringertem Druck abdestilliert. Dem Destillationsrückstand wurde dann Toluol (60 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf -78°C gekühlt. Dem Gemisch wurde dann langsam eine Toluolsuspension (140 ml) von Hafniumtetrachlorid (7,17 g) zugegeben, die auf -78°C gekühlt worden war. Danach wurde das Gemisch über Nacht außerhalb des Kühlbads gerührt. Nach Beendigung des Rührens wurde die Umsetzungslösung dann durch eine G3 Fritte gefiltert. Das Feststoffmaterial auf der Fritte wurde mit Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde dann eingeeengt, um ein braunes Pulver zu erhalten. Das braune Pulver wurde dann einer Extraktion mit heißem n-Hexan (180 ml) dreimal unterzogen, um den gewünschten Komplex zu extrahieren. Die so extrahierte Lösung wurde getrocknet. Das so erhaltene Feststoffmaterial wurde einem Suspensionsreinigen mit n-Hexan (20 ml) fünfmal unterzogen und dann unter verringertem Druck getrocknet, um das gewünschte Dichlor[di-

methylsilylen(cyclopentadienyl)(2,4-dimethyl-4H-1-azulenyl)hafnium (2,90 g) (Ausbeute: 25%) zu erhalten.  
 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0,85 (s, 3H), 0,86 (s, 3H), 1,47 (d,  $J = 7,1$  Hz, 3H), 2,25 (s, 3H), 3,42–3,52 (m, 1H), 5,42 (dd,  $J = 4,7, 10,1$  Hz, 1H), 5,80–5,85 (m, 2H), 5,90–5,95 (m, 1H), 6,16–6,20 (m, 2H), 6,65 (d,  $J = 11,4$ H), 6,80–6,85 (m, 1H), 6,98–7,02 (m, 1H).

#### (ii) Chemische Behandlung des Tonminerals

**[0158]** In einen runden 1.000 ml Kolben wurden entsalztes Wasser (110 ml), Magnesiumsulfatheptahydrat (22,2 g) und Schwefelsäure (18,2 g) abgemessen, die dann unter Rühren gelöst wurden. In der Lösung wurde dann ein im Handel erhältlicher, granulierter Montmorillonit (Benclay SL, hergestellt von Mizusawa Chemical Industry Co., Ltd.; 16,7 g) dispergiert. Die Dispersion wurde dann 2 Stunden auf 100°C erwärmt. Die Dispersion wurde dann während 2 Stunden bei 100°C gerührt. Danach wurde die Dispersion während 1 Stunde auf Raumtemperatur gekühlt. Die so erhaltene Aufschlammung wurde dann gefiltert, um einen nassen Kuchen zu gewinnen. Der so gewonnene Kuchen wurde dann wiederum mit entsalztem Wasser (500 ml) in einem runden 1.000 ml Kolben aufgeschlämmt und dann gefiltert. Dieses Verfahren wurde zweimal durchgeführt. Der schließlich erhaltene Kuchen wurde dann bei 110°C in einer Stickstoffatmosphäre über Nacht getrocknet, um chemisch behandelten Montmorillonit (13,3 g) zu erhalten.

#### (iii) Polymerisation

**[0159]** Dem vorstehend in (ii) erhaltenen, chemisch behandelten Montmorillonit (0,44 g) wurde dann eine Toluollösung (0,4 mMol/ml, 2,0 ml) von Triethylaluminium zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt. Der Suspension wurde dann Toluol (8 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Dieses Verfahren wurde dann zweimal durchgeführt. Der Lösung wurde dann Toluol zugegeben, um eine Tonaufschlammung (Aufschlammungskonzentration = 99 mg Ton/ml) zu erhalten.

**[0160]** In einen weiteren Kolben wurde Triisobutylaluminium (0,114 mMol) hergestellt von TOSOH AKZO CO., LTD, abgemessen. Dem Material wurde dann die so erhaltene Tonaufschlammung (3,8 ml) zugegeben und eine Lösung des vorstehend in (i)-2 erhaltenen Komplexes (6,02 mg, 11,4  $\mu\text{Mol}$ ) wurde mit Toluol verdünnt. Das Gemisch wurde dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0161]** Anschließend wurden Toluol (750 ml), Triisobutylaluminium (1,9 mMol) und flüssiges Propylen (180 ml) in einen induktionsgerührten Autoklaven mit einem inneren Fassungsvermögen von 2 Liter eingeführt. Die vorstehend angegebene Katalysatoraufschlammung wurde bei Raumtemperatur vollständig in den Autoklaven eingeleitet. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann auf 60°C erwärmt, während er dann 1 Stunde gerührt wurde. Nach Beendigung des Rührens wurde das nichtumgesetzte Propylen dann abgelassen. Die Polymerisation wurde dann beendet. Der Autoklav wurde dann geöffnet, um einen Teil der Toluollösung des Polymer zu gewinnen, aus dem das Lösungsmittel und der Tonrückstand dann entfernt wurden, um 6,8 g eines Propylenpolymers zu erhalten.

**[0162]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Mw mittels GPC: 110.000

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenkettenheit, gebildet durch die Kopf-Schwanz-Bindung, mittels  $^{13}\text{C-NMR}$ : Verhältnis  $S_5$  zu  $S = 36,4$  (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 8,8$

Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels  $^{13}\text{C-NMR}$  gemessen: 0,61 (%)

Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels  $^{13}\text{C-NMR}$  gemessen: 0,63 (%)

**[0163]** Wenn das Polymer einer Temperaturerhöhungseluierungsfraction mit Orthodichlorbenzol unterzogen wurde, war das Polymer bei 45°C vollständig eluiert. DSC wurde gemessen. Als Ergebnis wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet.

#### (iv) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0164]** Das vorstehend in (iii) erhaltene Propylenpolymer wurde in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das Propylenpolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden. Die so erhaltene Toluollösung wurde dann auf ein gespritztes Stück eines Polypropylens mit hoher Kristallinität vom Typ MA3U, hergestellt von JAPAN POLY-CHEM CO., LTD. (mit Isopropylalkohol auf dessen Oberfläche gereinigt), aufgebracht (beschichtete Menge:

6,7 g/m<sup>2</sup>), 30 Minuten bei 90°C behandelt und dann mit Bezug auf die Haftung der so gebildeten Beschichtungsschicht bewertet. Die so erhaltene Beschichtungsschicht wies eine ausgezeichnete Oberflächenglätte und keine Klebrigkeit auf. Als Ergebnis des Schachbretttests wurden keine Karos abgeschält. Das Propylenpolymer wies auch eine gute Haftung an MA3U auf, das ein Basismaterials ist.

## Beispiel 2

### (1) Polymerisation

**[0165]** Das Polymerisationsverfahren von (iii) von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied befolgt, dass der Gesamtdruck während der Polymerisation konstant bei 0,7 MPa gehalten wurde und das durch die Polymerisation erhaltene Polymer vollständig gewonnen wurde. Als Ergebnis wurden 23,2 g eines Propylenpolymers erhalten.

**[0166]** Das erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Mw mittels GPC: 110.000

Spitze, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 41,1 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 9,0$

Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 0,52 (%)

Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 0,61 (%)

**[0167]** Wenn das Polymer einer Temperaturerhöhungseluierungsfraction mit Orthodichlorbenzol unterzogen wurde, war das Polymer bei 55°C vollständig eluiert. DSC wurde gemessen. Als Ergebnis wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet.

**[0168]** Das so erhaltene Propylenpolymer wurde in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das Propylenpolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden.

### (2) Modifikation des Propylenpolymers mit Maleinsäureanhydrid

**[0169]** Toluol (200 ml) und das vorstehend in (1) erhaltene Propylenpolymer (20 g) wurden in ein Druckgefäß aus rostfreiem Stahl mit einem Thermometer und einem Rührer beschickt. Die Luft in dem Gefäß wurde dann durch Stickstoffgas ersetzt. Der Inhalt des Gefäßes wurde dann auf 125°C erhitzt. Nach der Temperaturerhöhung wurden eine Toluollösung (0,1 g/ml) von Maleinsäureanhydrid und eine Toluollösung (0,015 g/ml) von Dicumylperoxid dem Gefäß 6 Stunden durch getrennte Rohre unter Verwendung einer Pumpe zugeführt. Schließlich wurden 1,2 g Maleinsäureanhydrid und 0,18 g Dicumylperoxid dem System zugeführt, um eine Umsetzung zu bewirken. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das System dann auf nahezu Raumtemperatur gekühlt. Dem Umsetzungsgemisch wurde dann Aceton zugegeben. Das so ausgefällte Polymer wurde dann gefiltert. Die Ausfällung und das Filtern mit Aceton wurden weiter durchgeführt. Das schließlich erhaltene Polymer wurde dann mit Aceton gewaschen. Das so gewaschene Polymer wurde dann unter verringertem Druck getrocknet, um ein modifiziertes Harz in der Form von weißem Pulver zu erhalten. Das modifizierte Harz wurde dann einer Messung des Infrarotabsorptionsspektrums und einer Tritrierung zur Neutralisierung unterzogen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass der Gehalt an der Maleinsäureanhydridgruppe 1,0 Gew.-% beträgt.

**[0170]** Zu 15 g des so erhaltenen mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Propylenpolymers wurden dann 135 g Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf 100°C erhitzt, sodass es in 1 Stunde gelöst war. Die so erhaltene Lösung wurde auf nahezu Raumtemperatur abgekühlt und dann durch ein #400 SUS Metallsieb hindurch geführt, um eine 10 gew.-%ige Lösung des mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Propylenpolymers herzustellen.

### (3) Bewertung der physikalischen Eigenschaften des modifizierten Propylenpolymers

**[0171]** Die Toluollösung des vorstehend in (2) erhaltenen, mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Propylenpolymers wurde auf ein gespritztes Stück eines Polypropylens mit hoher Kristallinität vom Typ MA3U, hergestellt von JAPAN POLYCHEM CO., LTD. (mit Isopropylalkohol auf dessen Oberfläche gereinigt), sprühbeschichtet. Die beschichtete Menge betrug 3 bis 5 g/m<sup>2</sup>. Anschließend wurde dieses geformte Stück 1 Stunde bei 25°C stehengelassen und dann bei 80°C in einem Trockner mit Sicherheitsventil getrocknet. Dann wurde das getrocknete Stück 1 Stunde bei 25°C stehengelassen. Eine Basisbeschichtung, die durch Einverleiben einer vorbestimmten Menge eines Härtungsmittels in einer Acrylpolyolurethanbeschichtungsverbindung vom Typ PG80III (Handelsname, hergestellt von KANSAI PAINT CO., LTD.) und dann Einstellen der Viskosität des Ge-

misches mit einem zweckbestimmten Verdünnungsmittel unter Verwendung eines Ford-Bechers auf einem Bereich von 12 bis 13 Sekunden hergestellt wurde, wurde dann auf die Beschichtungsschicht in einer getrockneten, beschichteten Menge von 50 bis 60 g auf die Beschichtungsschicht sprühbeschichtet. Das beschichtete Material wurde bei 100°C in einem Trockner mit einem Sicherheitsventil 30 Minuten gebacken. Das beschichtete Material wurde 10 Tage bei 25°C stehengelassen und dann einem Zwischenschichthaftungstest unterzogen. Als Ergebnis dieses Tests gab es keine abgeschälten Karos. So wies das vorstehend in (2) erhaltene, mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Propylenpolymer eine ausgezeichnete Haftung an sowohl dem Polypropylen hoher Kristallinität, das ein Basismaterial ist, als auch an der Basisbeschichtungsverbindung auf. Des weiteren wies die Beschichtungsschicht keine Klebrigkeit auf.

### Beispiel 3

#### (i) Polymerisation

**[0172]** Dem chemisch behandelten Montmorillonit (1,02 g), der in (ii) von Beispiel 1 erhalten wurde, wurde eine Toluollösung (0,45 mMol/ml, 4,5 ml) von Triethylaluminium zugegeben. Das Gemisch wurde dann 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Suspension wurde dann Toluol (40 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Dieses Verfahren wurde zweimal durchgeführt. Der Lösung wurde dann Toluol zugegeben, um eine Tonaufschlammung zu erhalten.

**[0173]** In einem anderen Kolben wurden Triisobutylaluminium (0,08 mMol), hergestellt von TOSOH AKZO CO., LTD., abgemessen. Dem Material wurde dann eine Lösung des vorstehend in (i)-2 erhaltenen Komplexes (3,86 mg, 7,45 µMol), verdünnt mit Toluol, zugegeben. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Gesamtmenge dieser Komplexlösung wurde dann der vorstehend angegebenen Tonaufschlammung zugegeben. Das Gemisch wurde dann 40 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0174]** Anschließend wurden Triisobutylaluminium (0,25 mMol) und die Gesamtmenge der vorstehend angegebenen Katalysatoraufschlammung in einen induktionsgerührten Autoklaven mit einem inneren Fassungsvermögen von 2 Liter eingeführt. Bei 25°C wurde flüssiges Propylen (1.250 ml) in den Autoklaven eingeführt und weiteres Ethylen wurde auf einen Ethylenpartialdruck von 0,70 MPa dort eingeführt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann auf 60°C erwärmt, wo er dann 1 Stunde gerührt wurde. Nach Beendigung des Rührens wurde das nichtumgesetzte Monomer dann abgelassen. Die Polymerisation wurde dann beendet. Wenn der Autoklav geöffnet wurde, wurden 144 g eines Propylen-Ethylen-Copolymers erhalten. Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.

Mw mittels GPC: 91.000.

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 35,7 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 8,8$   
Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 2,5 (%)  
Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 0,3 (%)

**[0175]** Des weiteren betrug  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0,004$ .

**[0176]** In dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurden keine Signale bei 27,3 ppm, 30,0 ppm und 33,5 ppm beobachtet.

**[0177]** Das so erhaltene Polymer wurde mit Bezug auf DSC gemessen. Als Ergebnisse wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet.

**[0178]** Das Polymer wurde einer Temperaturerhöhungseluierungsfraction mit Orthodichlorbenzol unterzogen. Als Ergebnis wurde das Polymer um 79,5 Gew.-% davon bei 5°C und vollständig bei 85°C eluiert.

#### (ii) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0179]** Das in vorstehend in (i) erhaltene Propylen-Ethylen-Copolymer wurde in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wurde mit Bezug auf die Haftung der Beschichtungsschicht auf die gleiche Weise wie in (iv) von Beispiel 1 bewertet. Die so erhaltene Beschichtungsschicht wies eine ausgezeichnete Oberflächenglätte und keine Klebrigkeit auf. Als Ergebnis des Schachbretttests wurden keine Karos abgeschält. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wies auch eine gute Haftung an MA3U auf, das ein Grundmaterial ist.

## Beispiel 4

## (i) Chemische Behandlung des Tonminerals

**[0180]** In einen runden 1.000 ml Kolben wurde entsalztes Wasser (72 ml), Magnesiumsulfatheptahydrat (11,2 g) und Schwefelsäure (17,0 g) abgemessen, die dann unter Rühren gelöst wurden. In der Lösung wurde dann ein im Handel erhältlicher, granulierter Montmorillonit (Bencly SL, hergestellt von Mizusawa Chemical Industry Co., Ltd.; 22,0 g) dispergiert. Die Dispersion wurde dann auf 100°C erhitzt. Die Dispersion wurde dann 5 Stunden gerührt. Danach wurde die Dispersion in 1 Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die so erhaltene Aufschlammung wurde dann gefiltert, um einen nassen Kuchen zu gewinnen. Der so gewonnene Kuchen wurde wieder mit entsalztem Wasser (500 ml) in einem runden 1.000 ml Kolben aufgeschlämmt und dann gefiltert. Dieses Verfahren wurde zweimal durchgeführt. Der schließlich erhaltene Kuchen wurde dann bei 200°C in einer Stickstoffatmosphäre unter verringertem Druck 1 Stunde getrocknet, um chemisch behandelten Montmorillonit (15,6 g) zu erhalten.

## (iii) Polymerisation

**[0181]** Dem vorstehend in (i) erhaltenen, chemisch behandelten Montmorillonit (0,65 g) wurde eine Toluollösung (0,5 mMol/ml, 2,6 ml) von Triethylenaluminium zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt. Der Suspension wurde dann Toluol (15 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Dieses Verfahren wurde dann zweimal durchgeführt. Der Lösung wurde dann Toluol zugegeben, um eine Tonaufschlammung zu erhalten.

**[0182]** In einen weiteren Kolben wurde Triisobutylaluminium (0,08 mMol), hergestellt von der Nippon Aluminium Alkyls, Ltd., abgemessen. Dem Material wurde dann eine Lösung (7,0 ml) des Komplexes (10,1 mg, 19,5 µMol), das in (i)-2 von Beispiel 1 erhalten wurde, verdünnt mit Toluol, zugegeben. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Gesamtmenge dieser Komplexlösung wurde dann der vorstehend angegebenen Tonaufschlammung zugegeben. Das Gemisch wurde dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0183]** Anschließend wurden Triisobutylaluminium (0,32 mMol), Toluol (2.750 ml) und die Gesamtmenge der vorstehend angegebenen Katalysatoraufschlammung in einen induktionsgerührten Autoklaven mit einem inneren Fassungsvermögen von 5 Liter eingeführt. Bei 25°C wurde flüssiges Propylen (660 ml) dann in den Autoklaven eingeführt. Des weiteren wurde Ethylen in den Autoklaven mit einem Ethylenpartialdruck von 0,05 MPa eingeführt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann auf 80°C erwärmt. Rühren wurde dann 1 Stunde bei der gleichen Temperatur fortgesetzt, während Propylen nach und nach derart zugegeben wurde, dass der Gesamtdruck in dem Gefäß einen konstanten Wert von 0,85 MPa erreichte. Nach Beendigung des Rührens wurde das nichtumgesetzte Monomer dann purgiert. Die Polymerisation wurde dann ausgesetzt. Der Autoklav wurde dann geöffnet. Der so erhaltenen Umsetzungslösung wurde dann Wasser zugegeben, um den Katalysator und das organische Aluminium zu deaktivieren. Der Umsetzungslösung wurde dann wasserfreies Magnesiumsulfat zugegeben, sodass sie getrocknet wurde. Die Umsetzungslösung wurde dann gefiltert, um unlösliche Materie zu entfernen. Das Filtrat wurde dann unter verringertem Druck eingengt, um 467 g eines Propylen-Ethylen-Copolymers zu erhalten.

**[0184]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.  
Mw mittels GPC: 38.000

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 34,4 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 8,1$   
Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 0 (%)  
Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 1,2 (%)

**[0185]** Des weiteren betrug  $(S_1 + S)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0,004$ .

**[0186]** In dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurden keine Signale bei 27,3 ppm, 30,0 ppm und 33,5 ppm beobachtet.

**[0187]** Das so erhaltene Polymer wurde mit Bezug auf DSC gemessen. Als Ergebnis wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet.

## (iii) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0188]** Das vorstehend in (ii) erhaltene Propylen-Ethylen-Copolymer wurde in Heptan mit 98°C und in Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wurde auch mit Bezug auf die Haftung der Beschichtungsschicht auf die gleiche Weise wie in (iv) von Beispiel 1 bewertet. Die so erhaltene Beschichtungsschicht wies eine ausgezeichnete Oberflächenglätte und keine Klebrigkeit auf. Als Ergebnis des Schachbretttests wurden keine Karos abgeschält. Das Propylen-Ethylen-Copolymer wies auch eine gute Haftung an MA3U auf, das ein Basismaterial ist.

## Beispiel 5

## (i) Polymerisation

**[0189]** Dem chemisch behandelten Montmorillonit (0,12 g), der in (i) von Beispiel 4 erhalten wurde, wurde eine Toluollösung (0,5 mMol/ml, 0,5 ml) von Triethylaluminium zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt. Der Suspension wurde dann Toluol (3 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Dieses Verfahren wurde dann zweimal durchgeführt. Der Lösung wurde dann Toluol zugegeben, um eine Tonaufschlammung zu erhalten.

**[0190]** In einen anderen Kolben wurden Triisobutylaluminium (0,008 mMol), hergestellt von Nippon Aluminum Alkyls, Ltd., abgemessen. Dem Material wurde dann eine Lösung (0,63 ml) des Komplexes (2,0 mg, 3,8 µMol), der in (i)-2 von Beispiel 1 erhalten wurde, verdünnt mit Toluol, zugegeben. Das Gemisch wurde dann 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Gesamtmenge dieser Komplexlösung wurde dann der vorstehend angegebenen Tonaufschlammung zugegeben. Das Gemisch wurde dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0191]** Anschließend wurden Triisobutylaluminium (0,13 mMol), Toluol (1.100 ml) und die Gesamtmenge der vorstehend angegebenen Katalysatoraufschlammung in einen induktionsgerührten Autoklaven mit einem inneren Fassungsvermögen von 5 Liter eingeführt. Bei 25°C wurde dann flüssiges Propylen (260 ml) in den Autoklaven eingeführt. Ethylen wurde dann in den Autoklaven mit einem Ethylenpartialdruck von 0,05 MPa eingeführt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann auf 80°C erhitzt. Ein Gemisch aus Ethylen und Wasserstoff wurde dann aus einem getrennt hergestellten Puffertank in einem regelmäßigen Intervall von 15 Minuten zugeführt, bis die Druckverringerung in dem Puffertank 50 kPa erreichte. Das Molverhältnis von Ethylen und Wasserstoff in dem Puffertank betrug 9:1. Gleichzeitig wurde Propylen nach und nach dem Autoklaven derart zugeführt, dass der Gesamtdruck in dem Autoklaven einen konstanten Wert von 0,85 mPa erreichte. Das Rühren wurde dann 1 Stunde bei 80°C fortgesetzt.

**[0192]** Nach Beendigung des Rührens wurde das nichtumgesetzte Propylen dann abgelassen. Die Polymerisation wurde dann beendet. Der Autoklav wurde dann geöffnet. Der so erhaltenen Umsetzungslösung wurde dann Wasser zugegeben, um den Katalysator und das organische Aluminium zu deaktivieren. Der Umsetzungslösung wurde dann wasserfreies Magnesium zugegeben, sodass sie getrocknet wurde. Die Umsetzungslösung wurde dann gefiltert, um unlösliche Materie zu entfernen. Das Filtrat wurde dann unter verringertem Druck eingeeengt, um 185 g eines Propylen-Ethylen-Copolymers zu erhalten.

**[0193]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.  
Mw mittels GPC: 30.000

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 33,9 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 7,7$

Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 0 (%)

Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, gemessen mittels <sup>13</sup>C-NMR: 0,78 (%)

**[0194]** Des weiteren betrug  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0,036$ .

**[0195]** In dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum wurden keine Signale bei 27,3 ppm, 30,0 ppm und 33,5 ppm beobachtet.

**[0196]** Das so erhaltene Polymer wurde mit Bezug auf DSC gemessen. Als Ergebnis wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet.



## (ii) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0197]** Das vorstehend in (i) erhaltene Propylenpolymer wurde in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das Propylenpolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden. Das Propylenpolymer wurde auch mit Bezug auf die Haftung der Beschichtungsschicht auf die gleiche Weise wie in (iv) von Beispiel 1 bewertet. Die so erhaltene Beschichtungsschicht wies eine ausgezeichnete Oberflächenglätte und keine Klebrigkeit auf. Als Ergebnis des Schachbretttests wurden keine Karos abgeschält. Das Propylenpolymer wies auch eine gute Haftung an MA3U auf, das ein Basismaterial ist.

## Beispiel 6

## (i) Polymerisation

**[0198]** In einem auberginenartigen 20 ml Kolben wurde der in (i)-2 von Beispiel 1 erhaltene Komplex (20 mg) abgemessen. Dem Inhalt des Kolbens wurden dann Triisobutylaluminium (0,5 mMol/ml, 0,13 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur 0,5 Stunden gerührt. Der Komplexlösung wurde dann Toluol (2,7 ml) zugegeben, um eine Komplexlösung zu erhalten.

**[0199]** Getrennt wurde in einem auberginenartigen 100 ml Kolben der chemisch behandelte Montmorillonit (1,0 g), der in (ii) von Beispiel 1 erhalten wurde, abgemessen. Dem chemisch behandelten Montmorillonit wurde eine Toluollösung (0,5 mMol/ml, 4,0 ml) von Triisobutylaluminium zugegeben. Das Gemisch wurde dann bei Raumtemperatur 0,5 Stunden gerührt. Der Suspension wurde dann Toluol (25 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann gerührt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Dieses Verfahren wurde dann wieder durchgeführt. Der Lösung wurde dann Toluol zugegeben, um eine Tonaufschlammung zu erhalten. Der so erhaltenen Tonaufschlammung wurden dann 2,5 ml der vorstehend angegebenen Komplexlösung zugegeben, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0200]** Anschließend wurden 13 l Toluol bei Raumtemperatur in einen induktionsgerührten Autoklaven mit einem inneren Fassungsvermögen von 24 Liter beschickt. Der Inhalt des Autoklaven wurde dann auf 50°C erwärmt. Bei der gleichen Temperatur wurden Triisobutylaluminium (1,5 mMol) und die Gesamtmenge der vorstehend erwähnten Katalysatoraufschlammung in den Autoklaven unter Rühren eingeführt. Propylen (1.600 g) wurden dann in den Autoklaven eingeführt, um die Polymerisation zu initiieren. Während der Polymerisation wurde Propylen ordnungsgemäß derart in den Autoklaven eingeführt, dass der Gesamtdruck in dem Autoklaven einen konstanten Wert von 0,65 MPa erreichte. Bei der gleichen Temperatur wurde die Polymerisation 2 Stunden durchgeführt. Methanol (13 ml) wurde dann zugegeben, um die Polymerisation zu beenden. Das nichtumgesetzte Monomer wurde dann abgelassen. Der Autoklav wurde dann geöffnet. Der Inhalt wurde dann aus dem Autoklaven abgezogen. Toluol wurde dann unter verringertem Druck entfernt, um 1.439 g eines Propylenpolymers zu erhalten.

**[0201]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.  
Mw mittels GPC: 240.000.

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 49,0 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 10,5$   
Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 0,01 (%)  
Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 0,34 (%)

**[0202]** Das so erhaltene Polymer wurde mit Bezug auf DSC gemessen. Als Ergebnis wurden keine definitiven Schmelzpeaks beobachtet. Das Polymer wurde mit Bezug auf die Kristallinität mittels Weitwinkel-Röntgendiffraktometrie gemessen. Es wurde gefunden, dass die Kristallinität 19% betrug.

## (2) Modifikation des Propylenpolymers

**[0203]** In einen Glaskolben, der mit einem Thermometer, einem Kondensator, einem Rührer und einem Tropftrichter ausgestattet war, wurden das vorstehend in (1) synthetisch hergestellte Propylenpolymer (300 g) und Toluol (900 g) eingebracht. In einer Stickstoffatmosphäre wurde die Temperatur in dem System auf 85°C angehoben, um zu bewirken, dass das Propylenpolymer in dem System gelöst wird. Anschließend wurde der Propylenlösung 1 Stunde bei gleicher Temperatur eine Lösung aus Maleinsäureanhydrid (15 g) und Benzoylperoxid (5 g) in Toluol (300 g) tropfenweise zugegeben. Das Umsetzungsgemisch wurde dann 5 Stunden einer Reifungsumsetzung unterzogen. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Umsetzungslösung dann auf na-

hezu Raumtemperatur abgekühlt. Die Umsetzungslösung wurde dann in 4,5 kg Aceton verbracht. Das so ausgefällte, mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylen wurde mittels Filtration abgezogen. Das modifizierte Harz wurde erneut in 4,5 kg Aceton verbracht, sodass es gereinigt wurde, mittels Filtration abgezogen und dann im Vakuum getrocknet. Das sich ergebende, modifizierte Harz in der Form eines weißen Pulvers wurde dann mit Bezug auf das Infrarotabsorptionsspektrum gemessen. Als Ergebnis wurde gefunden, dass der Inhalt der Maleinsäureanhydridgruppe 0,5 Gew.-% betrug.

### (3) Herstellung der wässrigen Dispersion

**[0204]** Das vorstehend angegebene, mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylen (100 g) und Toluol (400 g) wurden in einen Glaskolben verbracht, der mit einem Thermometer, einem Kondensator und einem Rührer ausgestattet war. Das Gemisch wurde dann auf 100°C erhitzt, um zu bewirken, dass das mit Maleinsäureanhydrid modifizierte Polypropylen in Toluol gelöst wurde. Die Lösung wurde dann auf 70°C abgekühlt. Der Lösung wurden dann ein Polyoxyethylencetylolether (Emulgen 220, hergestellt von Kao Corp., HLB = 14,2, 30 g) als nichtionisches, oberflächenaktives Mittel und 30 g eines Polyoxyethylenlaurylothers (Emulgen 147, hergestellt von Kao Corp., HLB = 16,3) als nichtionisches, oberflächenaktives Mittel zugegeben, um eine Lösung herzustellen, die dann auf nahezu Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die Lösung wurde dann in ein Becherglas verbracht, dem Wasser (700 g) in Portionen kleiner Menge unter gründlichen Rühren zugegeben wurde. Unter Verwendung einer Emulgiervorrichtung vom Innenschertyp (Clear Mix CLM-0.8S, hergestellt von Mtechnique Co., Ltd.) wurde das Gemisch dann 15 Minuten einem Emulgieren bei 21.000 UpM unterzogen. Anschließend wurden dem System 2,1 g einer wässrigen Lösung zugegeben, die durch Verdünnen von 2-Amino-2-methyl-1-propanol mit Wasser auf 10 Gew.-% als basische Substanz erhalten worden war, um den pH-Wert der Lösung auf 8 einzustellen. Toluol wurde dann aus der groben Emulsion unter Verwendung eines Verdampfers abdestilliert, um eine wässrige Dispersion eines mit Maleinsäureanhydrid modifizierten Polypropylens zu erhalten. Die dispergierten Teilchen in der wässrigen Dispersion wurden dann mit Bezug auf den Durchmesser unter Verwendung eines Teilchendurchmesserverteilungsmessers vom Laserdiffraktionstyp (Microtrack UPA, hergestellt von NIKKISO Co., Ltd.) gemessen. Es wurde gefunden, dass der durchschnittliche Teilchendurchmesser der dispergierten Teilchen 0,25 µm betrug.

### (4) Haftungstest an einer wässrigen Dispersion

**[0205]** Zunächst wurde ein Probestück wie folgt hergestellt. Einem Gemisch aus einem Copolymer auf Propylenbasis (60 Gewichtsteile), hergestellt von NIPPON POLYCHEM CO., LTD., einem statistischen Ethylen-Propylen-Copolymerkautschuk (30 Gewichtsteile), hergestellt von JSR, und Talkum (10 Gewichtsteile), hergestellt von FUJI TALC CO., LTD., wurde Tetrakis[methylen-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan (IRGANOX 1010, hergestellt von Ciba Geigy Inc.; 0,1 Gewichtsteile) als Oxidationshemmer zugegeben. Das Gemisch wurde dann mittels eines Henschel-Mischers 5 Minuten gerührt. Danach wurde das Gemisch dann unter Verwendung eines Doppelschneckenkneters (KCM50), hergestellt von KOBE STEEL, LTD., geknetet und bei einer vorbestimmten Temperatur von 210°C granuliert, um eine thermoplastische Harzzusammensetzung zu erhalten. Diese Zusammensetzung wurde dann bei einer vorbestimmten Gießtemperatur von 220°C unter Verwendung einer Spritzgussmaschine (Toshiba IS170), hergestellt von TOSHIBA MACHINE CO., LTD., gegossen, um einen schuppigen Prüfling mit einer Größe von 150 mm × 70 mm × 2 mm zu erhalten.

**[0206]** Der Haftungstest wurde wie folgt durchgeführt. Die Oberfläche des vorstehend angegebenen Prüflings wurde mit Isopropylalkohol gereinigt. Die vorstehend angegebene, wässrige Dispersion, die auf einen Feststoffgehalt von 20 Gew.-% eingestellt worden war, wurde dann auf die Oberfläche des Prüflings in einer Menge von 6 bis 8 g/m<sup>2</sup> sprühbeschichtet. Anschließend wurde der beschichtete Prüfling (beschichtete Platte) 1 Stunde bei 25°C stengelassen und dann 30 Minuten bei 100°C in einem Trockner mit Sicherheitsventil getrocknet. Der Prüfling wurde eine weitere Stunde bei 25°C stengelassen. Eine Acrylpolyurethanbeschichtungsverbindung (RETAN PG80III, hergestellt von KANSAI PAINT CO., LTD.), die eine vorbestimmte Menge eines darin einverleibten Härtungsmittels enthielt und mit Bezug auf die Viskosität mit einem zweckbestimmten Verdünnungsmittel eingestellt worden war, wurde dann auf die Beschichtungsschicht mit einer Beschichtungsmenge von 50 bis 60 g/m<sup>2</sup> sprühbeschichtet. Der beschichtete Prüfling wurde dann 30 Minuten bei 100°C in einem Trockner mit Sicherheitsventil gebacken. Anschließend wurde der beschichtete Prüfling 10 Tage bei 25°C stengelassen.

**[0207]** Die so erhaltene, beschichtete Platte wurde dann mit einem Schachbrettmuster gemäß dem Verfahren für den in JIS K5400 definierten Schachbretttest markiert, um einen Prüfling herzustellen. Ein von NICHIBAN CO., LTD. hergestelltes Cellophanband wurde am dem Schachbrettmuster auf dem Prüfling zum Anhaften gebracht und dann schnell abgezogen und in der Richtung von 90° abgeschält. Als Ergebnis betrug die Anzahl

der Karos, die von 100 Karos auf der beschichteten Platte nicht abgeschält wurden, 100.

(5) Wasserbeständigkeitstest mit Bezug auf die wässrige Dispersion

**[0208]** Eine beschichtete Platte, die auf die gleiche Weise wie bei dem Haftungstest hergestellt worden war, wurde 10 Tage in 40°C warmes Wasser eingetaucht und dann visuell mit Bezug auf das äußere Erscheinungsbild der Beschichtungsschicht beurteilt. Als Ergebnis wurden keine Anomalitäten erkannt. Der Prüfling wurde auch einem Schachbrettabschältest auf die gleiche Weise wie bei dem Haftungstest unterzogen. Als Ergebnis betrug die Anzahl der Karos, die von den 100 Karos nicht abgeschält wurden, 100.

(6) Gasoholbeständigkeitstest mit Bezug auf die wässrige Dispersion

**[0209]** Eine beschichtete Platte, die auf die gleiche Weise wie bei dem Haftungstest hergestellt worden war, wurde in ein Gemisch aus normalem Benzin und Ethanol (Gewichtsverhältnis: normales Benzin/Ethanol = 9/1) getaucht, das bei 20°C gehalten wurde. Dann wurde die Zeit gemessen, die nötig war, bis die Beschichtungsschicht abblätterte. Selbst nach einem Eintauchen von 120 Minuten wurde kein Abblättern beobachtet. Deshalb wurde der Test an diesem Punkt abgebrochen.

Vergleichsbeispiel 1

(1) Synthese des Racemats von Dichlor{1,1'-dimethylsilylenbis[2-ethyl-4-(2-fluor-4-biphenyl)-4H-azulenyl]}hafnium

**[0210]** 2-Fluor-4-brombiphenyl (6,35 g, 25,3 mMol) wurde in einem Gemisch aus Diethylether (50 ml) und n-Hexan (50 ml) gelöst. Der Lösung wurde dann tropfenweise eine n-Pentanlösung (33 ml, 50,6 mMol, 1,54 N) von t-Butyllithium bei -78°C zu gegeben. Das Gemisch wurde dann 2 Stunden bei -10°C gerührt. Dieser Lösung wurde dann 2-Ethylazulen (3,55 g, 22,8 mMol) zugegeben. Das Gemisch wurde dann 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Lösung wurde dann n-Hexan (30 ml) zugegeben. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann mittels Dekantieren entfernt. Dieses Verfahren wurde noch einmal durchgeführt. Der so erhaltenen gelben Ausfällung wurden dann n-Hexan (30 ml) und Tetrahydrofuran (40 ml) bei 0°C zugegeben. Anschließend wurden dem Gemisch N-Methylimidazol (50 µl) und Dimethyldichlorsilan (1,4 ml, 11,4 mMol) zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, bei der es 1 Stunde gerührt wurde. Danach wurde der Lösung verdünnte Salzsäure zugegeben. Die Lösung wurde dann einer Abscheidung unterzogen. Die sich ergebende, organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und dann dem Entfernen des Lösungsmittels mittels Destillation unter verringertem Druck unterzogen, um ein rohes Produkt von Dimethylsilylen(2-ethyl-4-(2-fluor-4-biphenyl)-1,4-dihydroazulen)(8,3 g) zu erhalten.

**[0211]** Anschließend wurde das so erhaltene, rohe Produkt in Diethylether (30 ml) gelöst. Der Lösung wurde dann tropfenweise eine n-Hexanlösung (14,9 ml, 22,8 mMol; 1,53 N) von n-Butyllithium bei -70°C zugegeben. Die Temperatur des Gemisches wurde allmählich auf Raumtemperatur angehoben, bei der es dann über Nacht gerührt wurde. Der Lösung wurde dann Toluol (200 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf -70°C abgekühlt. Dem Gemisch wurde dann Hafniumtetrachlorid (3,6 g, 11,4 mMol) zugegeben. Die Temperatur des Gemisches wurde allmählich auf Raumtemperatur angehoben, bei der es dann vier Stunden gerührt wurde. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde dann von der so erhaltenen Aufschlammung unter verringertem Druck abdestilliert. Dem Rückstand wurde dann Diethylether (50 ml) zugegeben. Die so erhaltene Aufschlammung wurde dann gefiltert. Wenn das so gewonnene Material dann mit Diethylether (5 ml × 2), Ethanol (15 ml × 2) und n-Hexan (10 ml × 2) gewaschen wurde, wurde ein Racem-Meso-Gemisch von Dichlor{1,1'-dimethylsilylenbis[2-ethyl-4-(2-fluor-4-biphenyl)-4H-azulenyl]}hafnium erhalten (4,53 g, Ausbeute 42%). Das Racem-Meso-Gemisch wurde dann mittels <sup>1</sup>N-NMR analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass das Racem-Meso-Gemisch ein Gemisch aus 76,6% der Racemat- und 23,4% der Meso-Form war.

**[0212]** Das so erhaltene Racem-Meso-Gemisch (4,5 g) wurde in Dichlormethan (35 ml) suspendiert und dann mit Licht von einer Hochdruckquecksilberdampflampe (100 W) 1 Stunde bestrahlt.

**[0213]** Das Lösungsmittel wurde dann unter verringertem Druck abdestilliert. Dem so erhaltenen Feststoff wurden dann Toluol (25 ml) und Dichlormethan (11 ml) zugegeben. Das Gemisch wurde dann auf 60°C erwärmt, um eine gleichmäßige Lösung zu erhalten. Dichlormethan wurde dann unter verringertem Druck abdestilliert, um eine Kristallisation zu bewirken. Der so erhaltene Kristall wurde gefiltert, zweimal mit Hexan (5 ml) gewaschen und dann unter verringertem Druck getrocknet, um ein Racemat (1,79 g) zu erhalten.

## (2) Chemische Behandlung des Tonminerals

**[0214]** In einen runden 500 ml Kolben wurden 55,85 g entsalztes Wasser, 32,70 g Schwefelsäure und 8,01 g Lithiumhydroxid verbracht, die dann gerührt wurden. Der Lösung wurden dann 51,65 g Montmorillonit (Mizusawa Smectite, hergestellt von Mizusawa Chemical Industry Co., Ltd.) zugegeben. Das Gemisch wurde 140 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Dem Rückstand wurden dann 300 ml entsalztes Wasser zugegeben. Die Lösung wurde dann mit Saugen gefiltert. Der sich ergebende Feststoffgehalt wurde dann in 600 ml entsalztem Wasser dispergiert. Die Dispersion wurde dann mit Saugen gefiltert. Dieses Verfahren wurde dann noch einmal durchgeführt. Der mittels Filtration erhaltene Rückstand wurde dann bei 100°C getrocknet, um mit Säure und Metallsalz behandelten Montmorillonit zu erhalten.

**[0215]** 1,05 g des so erhaltenen, mit Säure und Metallsalz behandelten Montmorillonits wurden in einen runden 100 ml Kolben abgemessen und dann erhitzt und 2 Stunden bei 200°C unter verringertem Druck getrocknet. Dem so getrockneten Montmorillonit wurden dann 4,0 ml einer Toluollösung (0,5 mMol/ml) von Triethylaluminium in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur umgesetzt und dann zweimal mit 30 ml Toluol gewaschen, um eine Toluolaufschlammung zu erhalten, die chemisch behandelten Montmorillonit enthielt.

## (3) Vorläufige Polymerisation

**[0216]** Die vorstehend in (2) erhaltene Aufschlammung (Feststoffgehalt 914,2 g) wurde von Toluol befreit, um einen restlichen Toluolgehalt von 1,0 ml zu haben. Der Aufschlammung wurde dann eine Toluollösung (0,5 mMol/l, 0,5 ml) von Triisobutylaluminium zugegeben. Der Aufschlammung wurde dann eine Toluollösung (3,0 mMol/l, 9,2 ml) eines Racemats von Dichlor{1,1'-dimethylsilylenbis[2-ethyl-4-(2-fluor-4-biphenyl)-4H-azulenyl]}hafnium zugegeben, das vorstehend in (1) synthetisch hergestellt worden war. Das Gemisch wurde dann 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um eine Katalysatoraufschlammung zu erhalten.

**[0217]** Dann wurden 40 ml Toluol und die Gesamtmenge der vorstehend angegebenen Katalysatoraufschlammung in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff in einen 2 Liter Autoklaven vom Typ des induzierten Rührers eingeleitet. Dann wurden 11,0 g Propylen unter Rühren in den Autoklaven eingeleitet. Das Umsetzungsgemisch wurde einer vorläufigen Polymerisation 2 Stunden bei 30°C und dann 0,5 Stunden bei 50°C unterzogen. Nach der vorläufigen Polymerisation wurde das nichtumgesetzte Propylen dann purgiert. Gereinigter Stickstoff wurde dann zweimal in den Autoklaven mit 0,5 MPa gepresst, um die Luft in dem Autoklaven zu ersetzen. Danach wurde der Katalysator der vorläufigen Polymerisation abgezogen. Dieses Produkt enthielt ein Polymer in einer Menge von 9,7 g pro g chemisch behandelte Montmorillonitkomponente.

## (4) Polymerisation

**[0218]** Die Luft in einem 2 Liter Autoklaven vom induzierten Rührertyp mit einer ankerförmigen Rührklinge wurde durch gereinigten Stickstoff ersetzt. Anschließend wurden 750 g verflüssigtes Propylen bei 25°C in den Autoklaven verbracht. Bei der gleichen Temperatur wurde dann eine Toluollösung (0,1 mMol/ml, 5,0 ml) von Triisobutylaluminium in den Autoklaven gepresst. Die Lösung wurde dann auf 70°C erhitzt. Dann wurde Wasserstoff in den Autoklaven auf eine Gasphasenwasserstoffkonzentration von 0,2 Mol-% eingeleitet. Bei 70°C wurde dann der Lösung der vorstehend in (3) erhaltene, vorläufige Polymerisationskatalystor als chemisch behandelte Montmorillonitkomponente in einer Menge von 30,0 mg zugegeben, um die Polymerisation zu initiieren. Nach 1 Stunde wurde das nichtumgesetzte Propylen dann abgelassen. Die Polymerisation wurde beendet. Die Menge des so erhaltenen Polymers auf Propylenbasis betrug 384 g.

**[0219]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten.  
Mw mittels GPC: 110.000

In dem Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR ist das Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S größer als 99,9 (%) und von anderen Pentadeneinheiten abgeleitete, kleine Peaks wurden beobachtet.

Verhältnis der 2,1-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 0,11 (%)

Verhältnis der 1,3-Insertion zu allen Propyleninsertionen, mittels <sup>13</sup>C-NMR gemessen: 0,17 (%)

**[0220]** Des weiteren betrug  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0$ .

**[0221]** Das Polymer wurde einer Temperaturerhöhungseluierungsfraction mit Orthodichlorbenzol unterzogen. Als Ergebnis war das Polymer vollständig eluiert. Das Polymer wurde mit Bezug auf DSC gemessen. Als Er-

gebnis wurde ein Schmelzpeak bei 156,5°C beobachtet.

#### (5) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0222]** In dem Versuch, eine 10 gew.-%ige Lösung herzustellen, wurde das vorstehend in (4) erhaltene Propylenpolymer in 98°C Heptan und 25°C Toluol gelöst. Jedoch wurde das Polymer im wesentlichen weder in 98°C Heptan noch 25°C Toluol gelöst.

#### Vergleichsbeispiel 2

##### (1) Herstellung der Feststoffkatalysatorkomponente

**[0223]** Ein 100 Liter Umsetzungsgefäß, das mit einer Rührklinge, einem Thermometer, einem Mantel und einem Kondensator ausgestattet war, wurde mit 30 Mol  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  beschickt. Anschließend wurde das Umsetzungsgefäß mit  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  in einer solchen Menge beschickt, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das so beschickt wurde, d.h.  $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Mg}$ , 0,60 erreichte. Dann wurde das Umsetzungsgefäß mit 19,2 kg Toluol beschickt. Das Gemisch wurde dann unter Rühren erhitzt. Das Gemisch wurde dann 3 Stunden bei 139°C umgesetzt. Das Umsetzungsgemisch wurde dann auf 130°C abgekühlt. Das Umsetzungsgefäß wurde dann mit einer Toluollösung von  $\text{MeSi}(\text{OPh})_3$  in einer solchen Menge beschickt, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das zuvor eingeführt wurde, d.h.  $\text{MeSi}(\text{OPh})_3/\text{Mg}$ , 0,67 erreichte. Die hier verwendete Menge Toluol betrug 7,8 kg. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Umsetzungsgemisch dann 2 Stunden bei 130°C umgesetzt. Danach wurde das Umsetzungsgemisch auf Raumtemperatur gekühlt, bei der dann  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  diesem zugegeben wurde. Die Menge des so zugegebenen  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  war derart, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das zuvor eingeführt wurde, d.h.  $\text{Si}(\text{OEt})_4/\text{Mg}$ , 0,056 erreichte.

**[0224]** Anschließend wurde dem so erhaltenen Umsetzungsgemisch Toluol (TOL) in einer solchen Menge zugegeben, dass die Magnesiumkonzentration 0,58 (Mol/L-TOL) erreichte. Dem Umsetzungsgemisch wurde dann Diethylphthalat (DEP) in einer solchen Menge zugegeben, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das zuvor zugegeben wurde, d.h.  $\text{DEP}/\text{Mg}$ , 0,10 erreichte. Das so erhaltene Gemisch wurde unter Rühren auf -10°C abgekühlt, wo dann  $\text{TiCl}_4$  tropfenweise in 2 Stunden zugegeben wurde, um eine gleichmäßige Lösung zu erhalten. Die zugegebene Menge an  $\text{TiCl}_4$  war derart, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das zuvor eingeführt worden war, d.h.  $\text{TiCl}_4/\text{Mg}$ , 4,0 erreichte. Nach der Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  wurde das Umsetzungsgemisch dann unter Rühren mit einer Rate von 0,5°C/Min. auf 15°C erwärmt. Das Umsetzungsgemisch wurde dann 1 Stunde auf der gleichen Temperatur gehalten. Anschließend wurde das Umsetzungsgemisch dann mit einer Rate von 0,5°C/Min. auf 50°C erwärmt. Das Umsetzungsgemisch wurde dann 1 Stunde auf der gleichen Temperatur gehalten. Des weiteren wurde das Umsetzungsgemisch mit einer Rate von 1°C/Min. auf 118°C erhitzt. Das Umsetzungsgemisch wurde dann 1 Stunde bei der gleichen Temperatur behandelt. Nach Beendigung der Behandlung wurde das Rühren ausgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Der Rückstand wurde dann mit Toluol gewaschen, sodass das Verhältnis der Flüssigkeitsretention 1/73 erreichte, um eine Aufschlammung zu erhalten.

**[0225]** Anschließend wurden der so erhaltenen Aufschlammung Toluol und  $\text{TiCl}_4$  bei Raumtemperatur zugegeben. Die Menge an zugegebenem  $\text{TiCl}_4$  war derart, dass das Molverhältnis zu Magnesium in  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , das zuvor zugeführt worden war, d.h.  $\text{TiCl}_4/\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , 5,0 erreichte. Die Menge des zugegebenen Toluols war derart, dass die Konzentration von  $\text{TiCl}_4$  2,0 (Mol/L-TOL) erreichte. Die Aufschlammung wurde unter Rühren auf 118°C erhitzt, wo sie darin 1 Stunde umgesetzt wurde. Nach Beendigung der Umsetzung wurde das Rühren dann ausgesetzt. Die überstehende Flüssigkeit wurde dann entfernt. Der Rückstand wurde dann mit Toluol gewaschen, sodass das Verhältnis der Flüssigkeitsretention 1/150 erreichte, um eine Aufschlammung der Feststoffkatalysatorkomponente zu erhalten.

##### (2) Behandlung der Feststoffkatalysatorkomponente

**[0226]** In einen 100 ml Kolben vom Auberginentyp wurden 117,3 mg der vorstehend in (1) erhaltenen Aufschlammung der Feststoffkatalysatorkomponente als Feststoffkatalysatorkomponente abgemessen. Der Aufschlammung wurden dann tropfenweise 0,27 mMol Triethylaluminium unter Rühren bei Raumtemperatur zugegeben. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wurde die Aufschlammung weiter 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

## (3) Polymerisation von Propylen

**[0227]** 2,0 mMol Triethylaluminium und 0,05 mMol t-BuEtSi(OMe)<sub>2</sub> wurden bei Raumtemperatur in einem Strom von Stickstoff in einen Autoklaven vom Typ mit induziertem Rührer (Fassungsvermögen: 2 Liter) eingeführt. Anschließend wurden 750 g flüssiges Propylen in den Autoklaven eingeführt. Wasserstoff wurde dann in den Autoklaven in einer derartigen Menge eingeführt, dass die Wasserstoffkonzentration in der Gasphase bei 70°C 13 Mol-% erreichte. Das Umsetzungsgemisch wurde dann unter Rühren auf 70°C erhitzt. Wenn die Temperatur des Umsetzungsgemisches 70°C erreichte, wurde die Feststoffkatalysatorkomponente, die vorstehend in (2) mit Triethylaluminium behandelt worden war, dem Umsetzungsgemisch als Feststoffkatalysatorkomponente in einer Menge von 11,6 mg zugegeben, um die Polymerisation zu initiieren. Nach 1 Stunde der Polymerisation bei 70°C wurde das überschüssige Propylen dann abgelassen, um die Polymerisation zu beenden. Die Menge des so erhaltenen Propylenpolymers betrug 505 g. Das so erhaltene Propylenpolymer wurde dann analysiert. Als Ergebnis wurde gefunden, dass MFR 118,5 (g/10 Min.) betrug. Das Propylenpolymer wurde mittels <sup>13</sup>C-NMR analysiert. Als Ergebnis wurden keine 2,1-Insertion und keine 1,3-Insertion des Propylenpolymers beobachtet.

## (4) Modifikation of Propylenpolymers

**[0228]** Die nachfolgende Umsetzung wurde gemäß U. W. Suter et al., "J. Am. Chem. Soc.", 14, 528 (1981) durchgeführt.

**[0229]** 2,0 g des vorstehend in (3) erhaltenen Propylenpolymers wurde in einen Mikroautoklaven mit einem Fassungsvermögen von 50 ml abgemessen. Anschließend wurden dem Propylenpolymer 8,0 ml n-Heptan und 0,5 g Pd/C zugegeben. Das Umsetzungsgemisch wurde dann bei 320°C unter einem Wasserstoffdruck von 5,0 MPa 5 Stunden umgesetzt. Nach Beendigung der Umsetzung wurde der Katalysator mittels Filtration entfernt. Das Lösungsmittel wurde dann aus dem Rückstand unter einem verringerten Druck entfernt, um 2,0 g eines modifizierten Propylenpolymers zu erhalten.

**[0230]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten. Mw mittels GPC: 100.000

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 17,5 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 7,0$ . Im <sup>13</sup>C-NMR wurden keine 2,1-Insertion und keine 1,3-Insertion des Propylens beobachtet.

**[0231]** Des weiteren betrug  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0$ .

## (5) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

**[0232]** Das vorstehend in (4) erhaltene, modifizierte Propylenpolymer wurde mit Bezug auf physikalische Eigenschaften auf die gleiche Weise wie in (iv) von Beispiel 1 bewertet. Das modifizierte Propylenpolymer wurde in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst, um 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen. Das modifizierte Propylenpolymer wies eine gute Löslichkeit in all den Lösungsmitteln auf. Es war kein unlöslicher Inhalt vorhanden. Die so erhaltene Toluollösung wurde dann auf ein gespritztes Stück eines Polypropylens hoher Kristallinität MA3U, hergestellt von NIPPON POLYCHEM CO., LTD. (mit Isopropylalkohol auf dessen Oberfläche gereinigt) aufgebracht (beschichtete Menge: 6,7 g/m<sup>2</sup>). Das beschichtete Material wurde dann 30 Minuten bei 90°C behandelt. Die Beschichtungsschicht war so klebrig, dass sie keinem normalen Haftungstest unterzogen werden konnte.

## Vergleichsbeispiel 3

## (1) Modifikation des Propylenpolymers

**[0233]** Das Umsetzungsverfahren von (4) des Vergleichsbeispiels 2 wurde mit dem Unterschied befolgt, dass die Umsetzungszeit 0,7 Stunden betrug.

**[0234]** Das so erhaltene Polymer wurde dann analysiert. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten. Mw mittels GPC: 110.000

Peak, abgeleitet von dem Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, gebildet durch Kopf-Schwanz-Bindung, mittels <sup>13</sup>C-NMR: Verhältnis von S<sub>5</sub> zu S = 72,8 (%),  $4 + 2S_5/S_6 = 36,0$ . Im <sup>13</sup>C-NMR wurden keine 2,1-Insertion und keine 1,3-Insertion des Propylens beobachtet.

[0235] Des weiteren betrug  $(S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4)0$ .

#### (5) Bewertung der physikalischen Eigenschaften

[0236] Das vorstehend in (1) erhaltene Propylenpolymer wurde mit Bezug auf physikalische Eigenschaften auf die gleiche Weise wie in (iv) von Beispiel 1 bewertet. In einem Versuch, 10 gew.-%ige Lösungen herzustellen, wurde das modifizierte Propylenpolymer in Heptan mit 98°C und Toluol mit 25°C gelöst. Die Lösung erfolgte jedoch nicht ausreichend. Es waren unlösliche Teilchen vorhanden. Die so erhaltene Toluollösung wurde dann auf ein gespritztes Stück eines Polypropylens MA3U mit hoher Kristallinität, hergestellt von NIPPON POLYCHEM CO., LTD., (gereinigt mit Isopropyl auf dessen Oberfläche) aufgebracht (beschichtete Menge 6,7 g/m<sup>2</sup>). Das beschichtete Material wurde dann 30 Minuten bei 90°C behandelt. Die so gebildete Beschichtungsschicht war aufgrund des unlöslichen Inhalts auf der Oberfläche nicht glatt und wurde daher keinem normalen Haftungstest unterzogen.

[0237] Während die Erfindung detailliert und unter Bezugnahme auf spezifische Ausführungsformen beschrieben wurde, ist es für einen Fachmann ersichtlich, dass verschiedene Änderungen und Modifikationen durchgeführt werden können ohne ihren Umfang zu verlassen.

[0238] Die Verwendung der vorliegenden Erfindung ermöglicht es, ein Basismaterial aus einem Polymer auf Propylenbasis bereit zu stellen, das frei von Halogen wie Chlor ist und eine gute Haftung und Beschichtbarkeit aufweist und frei von Klebrigkeit ist. Des weiteren weist die so erhaltene Beschichtungsschicht ein gutes äußeres Erscheinungsbild auf. Dementsprechend ist die Erfindung von großem industriellen Wert.

### Patentansprüche

1. Polymer auf Propylenbasis mit einem Propylen, das dargestellt ist durch die folgenden Kennzeichen (1) bis (3):

(1) das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  beträgt nicht kleiner als 5000 bis weniger als 1000000, wie durch GPC gemessen;

(2) im <sup>13</sup>C-NMR werden Peaks, die vom Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, die durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, abgeleitet sind beobachtet, und, wobei angenommen wird, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die dargestellt ist durch mmmm, 21,8 ppm beträgt, das Verhältnis der Fläche  $S_5$  des Peaks mit seiner Spitze bei 21,8 ppm zur Gesamtfläche  $S$  der Peaks, die innerhalb eines Bereiches von 19,8 ppm bis 22,2 ppm auftreten, nicht kleiner als 10% bis nicht größer als 60% ist, und, wobei angenommen wird, dass die Fläche eines Peaks, mit seiner Spitze bei 21,5 bis 21,6  $S_6$  ist, kann die Beziehung  $4 + 2S_5/S_6 > 5$  erstellt werden; und

(3) in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten, die auf 2,1-insertiertem Propylenmonomer und/oder 1,3-insertiertem Propylenmonomer basieren, sind in seiner Hauptkette vorhanden und die Summe des Verhältnisses von in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten, die auf 2,1-Insertion und 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen ist nicht kleiner als 0,05%.

2. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 1, das ein Propylenpolymer oder Propylenolefincopolymer ist.

3. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 2, wobei das Propylenolefincopolymer ein Propylen- und Ethylencopolymer ist.

4. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 3, mit dem folgenden Kennzeichen (4):

(4) im <sup>13</sup>C-NMR werden Peaks, die vom Kohlenstoffatom in einer Methylgruppe in einer Propylenketteneinheit, die durch Kopf-Schwanz-Bindung gebildet ist, abgeleitet sind beobachtet, und, wobei angenommen wird, dass die chemische Verschiebung der Spitze eines Peaks, die einer Pentadeneinheit zugeordnet ist, die dargestellt ist durch mmmm, 21,8 ppm beträgt und die integrierte Intensität von Peaks, die bei 24,5 ppm bis 25,0 ppm, 33,5 ppm bis 34,2 ppm, 14,2 ppm bis 23,5 ppm und 27,5 ppm bis 28,0 ppm auftreten  $S_1, S_2, S_3$  bzw.  $S_4$  sind, kann die folgende Beziehung erstellt werden:

$$0 < (S_1 + S_2)/(S_1 + S_2 + S_3 + 0,5S_4) < 0,05.$$

5. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 3 oder 4, wobei angenommen wird, dass die Propyleneinheit durch P dargestellt ist, die 2,1-insertierte Propyleneinheit durch <sup>1</sup>P dargestellt ist und die Ethyleneinheit durch E dargestellt ist, keine partiellen Strukturen, die durch PEE, <sup>1</sup>PEE, EEE, EPE und E<sup>1</sup>PE dargestellt sind, vor-

handen sind oder das Gesamtverhältnis der partiellen Strukturen nicht größer ist als 3% aller Triaden, die durch P, 'P und E gebildet sind.

6. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$  nicht kleiner als 5000 bis nicht weniger als 200000 ist, wie durch GPC gemessen, und das Polymer ein Propylenpolymer ist.

7. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei sowohl die in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-insertiertem Propylenmonomer als auch auf 1,3-insertiertem Propylenmonomer basieren, in der Hauptkette vorhanden sind.

8. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei sowohl die in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 2,1-insertiertem Propylenmonomer als auch auf 1,3-insertiertem Propylenmonomer basieren, in der Hauptkette vorhanden sind und das Verhältnis in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßige Einheiten, die auf 1,3-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen größer ist als das Verhältnis der in Hinblick auf die Regiochemie unregelmäßigen Einheiten, die auf 1,2-Insertion basieren, zu allen Propyleninsertionen.

9. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 8, das in Gegenwart eines Single-site-Katalysators hergestellt wird.

10. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 9, wobei der Single-site-Katalysator eine  $C_1$ -symmetrische ansa-Metallocen-Verbindung ist, die ein Übergangsmetall enthält und einen verbrückenden Rest aufweist.

11. Polymer auf Propylenbasis nach Anspruch 10, wobei das Übergangsmetall Titan, Zirkonium oder Hafnium ist.

12. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 11, mit einem Gehalt an unlöslichen Stoffen von nicht mehr als 1 Gew.-%, wenn es in Heptan bei 98°C bei einer Konzentration von 10 Gew.-% gelöst wird.

13. Polymer auf Propylenbasis nach einem der Ansprüche 1 bis 12, mit einem Gehalt an unlöslichen Stoffen von nicht mehr als 1 Gew.-%, wenn es in Toluol bei 25°C bei einer Konzentration von 10 Gew.-% gelöst wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen